

## TESIS DE MASTER

### Master

**INGENIERÍA AMBIENTAL**

### Título

**NANORESIDUOS.INCORPORACIÓN EN MATERIALES DE BASE CEMENTO.**

### Autor

**Manuel López Molina**

### Tutor

**Lucia Fernández Carrasco**

### Intensificación

**ECOMATERIALES**

### Fecha

**28 de junio de 2013**

**Nanopartículas y sus residuos. Incorporación en  
materiales de construcción.**

.

1.	Introducción .....	3
2.	Objetivos .....	4
3.	Estado del arte .....	4
3.1.	Uso de nano partículas en la industria. ....	4
3.2.	Impacto de las nanopartículas en la Salud humana .....	5
3.3.	Nanopartículas y construcción .....	5
3.4.	Microestructura y durabilidad de los materiales de base cemento.....	6
3.4.1.	El cemento.....	6
3.4.1.1.	El clinker del cemento Portland.....	7
3.4.1.1.1.	Silicato tricálcico o Alita .....	9
3.4.1.1.2.	Silicato bicálcico o Belita.....	9
3.4.1.1.3.	Aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) .....	9
3.4.1.1.4.	Ferroaluminato tetracálcico o Celita ( $C_4AF$ ) .....	9
3.4.2.	Hidratación del cemento .....	10
3.4.3.	El hormigón. ....	12
3.5.	Adición de nano-partículas a elementos de base cemento. ....	13
3.5.1.	Adición de Nanosílice ( $SiO_2$ ) al cemento portland. ....	13
3.5.2.	Adición de Nano-alúmina ( $Al_2O_3$ ) al cemento portland. ....	16
3.5.3.	Adición de Nanohierro ( $Fe_2O_3$ ) al cemento portland.....	20
3.5.4.	Adición de nanoóxido de titanio ( $TiO_2$ ) al cemento Portland.....	22
3.5.5.	Adición de nanotubos de Carbono .....	27

4.	Materiales y metodología experimental. ....	28
4.1.	Generalidades .....	28
4.2.	Materias primas.....	28
4.3.	Características nanopartículas adicionadas a la pasta de cemento .....	28
4.3.1.	Nanopartículas de $\text{TiO}_2$ .....	28
4.3.2.	Nanopartículas de C .....	30
4.4.	Dosificaciones de la pasta de cemento con nanopartículas de $\text{TiO}_2$ y C.....	35
4.5.	Dosificación nanopartículas $\text{TiO}_2$ .....	35
4.6.	Dosificación nanopartículas C .....	35
4.7.	Relación agua/cemento .....	36
4.8.	Dosificación del superplastificante.....	36
5.	Procedimiento experimental de preparación de pastas de cemento.....	38
5.1.	Preparación de las muestras de pasta de cemento .....	38
5.1.1.	Amasado .....	38
5.1.2.	Preparación de las probetas .....	40
5.1.3.	Ensayo de lixiviación NEN 7345 .....	42
5.1.4.	Secado de las muestras para su análisis .....	44
5.1.5.	Espectrometría de infrarojos .....	45
5.1.5.1.	Introducción teórica .....	45
5.1.5.2.	Absorción de la radiación infrarroja y creación del espectro.....	47
5.1.5.3.	Preparación de la muestra sólida en pastillas.....	48

5.1.6.	Difracción de Rayos X.....	50
5.1.6.1.	Introducción teórica .....	50
5.1.6.2.	Método de polvo cristalino o método de polvo y muestra .....	51
5.1.7.	Espectrometría UV_VIS .....	52
5.1.7.1.	Introducción teórica .....	52
5.1.7.2.	Espectro .....	53
6.	Resultados .....	54
6.1.	Resultados espectrometría infrarojos.....	54
6.1.1.	Resultados del análisis por espectrometría infrarrojos muestras con TiO <sub>2</sub> .....	55
6.1.1.1.	Espectro IR pasta de cemento sin adición de nanopartículas.....	55
6.1.1.2.	Espectro IR pasta de cemento con nanopartículas nanoTiO <sub>2</sub> .....	56
6.1.1.3.	Espectro IR pasta de cemento con nanopartículas nanoC .....	59
6.2.	Resultados Difracción de Rayos X .....	62
6.2.1.	Resultados DRX muestras con TiO <sub>2</sub> .....	62
6.2.1.1.	DRX nanoTiO <sub>2</sub> Degussa P25 .....	62
6.2.1.2.	DRX de las pastas de cemento con adición de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	63
6.2.2.	Resultados DRX muestras con C .....	64
6.2.2.1.	DRX de las nanofibras de carbono GANG .....	64
6.2.2.2.	DRX de las pastas de cemento con adición de nanopartículas de carbono. ....	65
6.3.	Resultados UV_VIS .....	66

6.3.1.	Resultados UV_VIS líquido lixiviado procedente de pastas de cemento con adiciones de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ . ....	66
6.3.2.	Resultados UV_VIS líquido lixiviado procedente de pastas de cemento con adiciones de nanopartículas de C. ....	67
7.	Nanoresiduos.....	68
8.	Conclusiones .....	69
9.	Referencias y Bibliografía .....	71

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a la profesora de la Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Barcelona, Lucia Fernández, su valía profesional, esfuerzo, paciencia y dedicación en la elaboración de esta tesina. Gracias a ella he tenido la grata experiencia de realizar ensayos en el Centro nano (CrNE) de la UPC y acercarme a la investigación del cemento.

Al profesor Ernest Mendoza por su gran ayuda en momentos de dificultad.

En el terreno afectivo quiero agradecer el apoyo incondicional de mis padres Manolo y Maribel y de Merse.

No puedo dejar de agradecer a mis amigos del Máster de Ingeniería Ambiental (el Vasco, Camós, Isidre, Sarcis, Pastu, Fibo, Tanàlia, Xuri, Yensita y Piriz...) su compañía durante todo este tiempo que han logrado convertir el tiempo de duración del master en una experiencia sensacional.

Por último, a todos los que me han ayudado en algún momento, por pequeña que haya sido su contribución, ¡GRACIAS!.

## **RESUMEN**

Nanopartícula es aquella que cuenta con una o más dimensiones en el rango de 0,1 milésimas de milímetro (100 nanómetros) o menos. Actualmente existe una gran variedad de nanopartículas que están siendo utilizadas para la obtención de materiales con nuevas aplicaciones. El objetivo de la siguiente propuesta es realizar un estado del arte de las distintas partículas de tamaño nano que se utilizan en construcción y del análisis de la existencia de residuos nano y su posible uso en construcción analizando la viabilidad de valorización.

Existe una parte experimental en la que se fabrican materiales de base cemento con adiciones de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y de Carbono. Estas pastas de cemento se someten a ensayos de lixiviación, y se analizan mediante Espectrometría IR, Ultravioleta visible y Difracción de RX con el fin de estudiar su comportamiento durable.

## **ABSTRACT**

Nanoparticle is one that has one or more dimensions of the order of 0.1 thousandths of a millimeter (100 nanometers) or less. Currently there are a variety of nanoparticles being used for obtaining materials with new applications. The goal of the present proposal is to provide a state of the art of the various nano-sized particles that are used in construction and the analysis of the existence of nano waste and construction possible use in analyzing the feasibility of recovery.

There is experimental part being manufactured in cement-based materials with additions of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and carbon. These cement pastes subjected to leaching tests, and analyzed by infrared spectrometry, ultraviolet visible and RX diffraction in order to study their behavior durable.



## 1. Introducción

El concepto de nanopartículas engloba a aquellas en las que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de la nanoescala, es decir, entre 1 y 100 nanómetros.<sup>1</sup>

El prefijo "nano" procede del latín "nanus" de significado "enano". En ciencia y tecnología "nano" quiere decir  $10^{-9}$ , es decir, la milmillonésima parte de una unidad (0,000000001). Un nanómetro (nm) es, por tanto, la milmillonésima parte de un metro, equivalente a una medida decenas de miles de veces más pequeño que el diámetro de un cabello humano.

De las definiciones anteriores se puede deducir que el conjunto de técnicas que estudian, manipulan y obtienen de manera controlada, materiales, sustancias y dispositivos de dimensiones nanométricas se le denomina nanotecnología.

La posibilidad de trabajar con materiales, dispositivos, etc. a estas escalas fue apuntada, por primera vez, por Richard P. Feynman (Premio Nobel de Física) en diciembre de 1959, durante su famosa charla "*There is plenty of room at the bottom*". Pero no fue hasta 1971, cuando Norio Taniguchi utilizó el término Nanotecnología para referirse a la técnica aplicada en maquinaria de ultra-precisión.

No obstante, el verdadero nacimiento de la Nanociencia y Nanotecnología se produce con la invención del microscopio de efecto túnel en 1981 por Binnig y Rohrer.

El interés creciente generado por las nanopartículas radica en que las previsiones indican que las nanopartículas tendrán un impacto significativo en sectores económicos importantes. Unos de estos sectores son la **construcción** (hormigones reforzados, cementos de nuevas propiedades, asfaltos más duraderos, nuevos tratamientos para la corrosión, hormigones conductores de la electricidad, aislantes térmicos y acústicos...), y el **medio ambiente** (menor gasto de materias primas, métodos de recuperación y reciclaje, ahorro energético...). Y sobre estas dos amplias temáticas se desarrolla el presente estudio.

## **2. Objetivos**

El objetivo general de este trabajo es realizar una revisión bibliografía sobre el estado actual de las nanopartículas y sus residuos así como su posible incorporación a materiales de construcción y en especial al cemento. Además se pretendía estudiar el efecto de la incorporación de nanopartículas de diferente naturaleza en materiales de construcción base cemento.

Para desarrollar este objetivo general, se han planteado una serie de objetivos específicos. Estos objetivos específicos se describen a continuación:

- Recopilar y analizar los diferentes tipos de nanopartículas de posible aplicación en el sector de la construcción y sus posibles residuos.
- Realizar un estado del arte sobre la adición de nanopartículas al cemento, y en especial sobre las de óxido de titanio y carbono.
- Determinar la influencia de la incorporación de un 1% de nanopartículas de óxido de titanio y de nanopartículas de carbón sobre el cemento Portland.
- Hacer un análisis de lixiviación de estos materiales.
- Estudiar posibles ventajas derivadas de la adición de nanopartículas a la pasta de cemento.
- Deducir conclusiones a partir de los ensayos realizados.
- Realizar propuestas de investigaciones futuras.

## **3. Estado del arte**

### **3.1. Uso de nano partículas en la industria.**

En el mercado existen centenares de productos que usan nanotecnología en alguna fase de su proceso de manufacturación. Artículos tales como: protectores solares, cosméticos, aditivos alimentarios, plaguicidas, textiles, barnices, recubrimientos, chips electrónicos, sensores y dispositivos para diagnóstico, son utilizados por gran parte de la población del planeta de forma habitual y son manufacturados en gran parte con nanotecnología.

El uso de nanomateriales aumenta año tras año y la previsión es que siga creciendo. Por tanto, es razonable pensar que como subproductos de la nanotecnología se generen nanoresiduos, que de no estar bien detectados y controlados pueden afectar negativamente la salud humana y a los ecosistemas.

En los siguientes apartados se cita de forma general la problemática asociada a la industria de las nanopartículas y su creciente demanda.

### **3.2. Impacto de las nanopartículas en la Salud humana**

La existencia de nanoresiduos es una nueva área de investigación para determinar el alcance del impacto ambiental provocado por las nanopartículas derivadas de un proceso tecnológico ligado a alguna actividad económica.

A este respecto en 2002, el Centro de Nanotecnología Biológica y Ambiental de la Universidad de Rice, Houston, informó que las nanopartículas se acumulan en los órganos de animales de laboratorio (hígado y pulmones) y que este hecho podría dar origen a tumores, y daños en la estructura del ADN.

En 2004, Howard informó en una conferencia mundial sobre nanotoxicidad que las nanopartículas se pueden transmitir de la madre al feto por medio de la placenta. Ese mismo año un informe presentado en la reunión de la Asociación Americana de Química demostró, simulando un grado de contaminación ambiental común, que las nanoesferas de carbono disueltas en agua, dañan el cerebro de peces y provocan la muerte de las pulgas de agua.

Por tanto, con el más que probable incremento del uso de la nanotecnología, nos encontramos ante la posibilidad de liberación al ambiente de partículas construidas artificialmente, contra las que los organismos tienen poca o ninguna protección.

### **3.3. Nanopartículas y construcción**

En el sector de la construcción, una de las aplicaciones industriales estudiadas por diversos autores y a las que se le añade este estudio, es la adición de nanopartículas a elementos de base cemento. Concretamente en este estudio se sustituye cemento Portland por nanopartículas de C y  $\text{TiO}_2$ .

Actualmente, existen empresas que en sus catálogos de productos ofrecen cementos adicionados con nanopartículas, cuyos beneficios se traducen en generación de hormigones de altas resistencias. Además, el cemento es considerado un material nanoestructurado natural porque su principal componente

cuando está hidratado, el gel de tobermorita (C-S-H), es una nano-partícula con un diámetro de unos 10 nm (Taylor, 1993) y de esta fase mineral depende en gran parte la resistencia hormigón.

Por tanto, cabe esperar que a medida que se conozcan mejor las propiedades del hormigón a escala nanométrica se puedan fabricar hormigones más resistentes, de mayor durabilidad y más sostenibles ambientalmente.

### 3.4. Microestructura y durabilidad de los materiales de base cemento

La obtención de materiales con unas propiedades específicas puede lograrse mediante el descubrimiento de nuevos materiales o a través de la modificación de materiales ya conocidos. La metodología común en ambas formas de afrontar esta situación viene reflejada en la figura 1. El objetivo es controlar la microestructura mediante la variación de la composición o del procesamiento, para obtener unas propiedades determinadas.

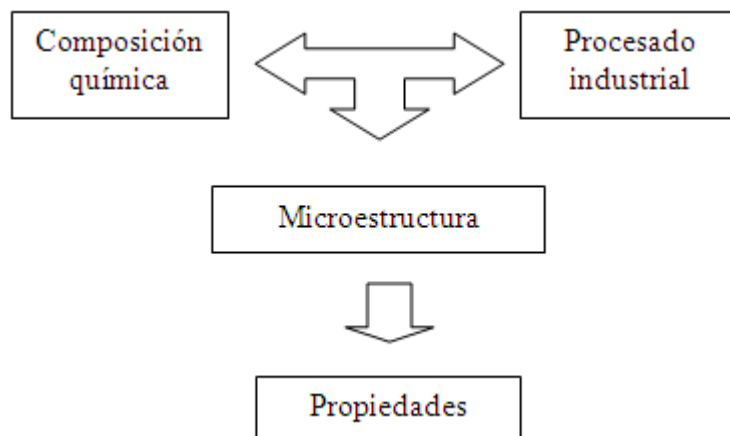


Fig. 1 Metodología de estudio de materiales de construcción.

El hormigón es uno de los materiales de base cemento más conocidos y además es el material de construcción más utilizado. Durante el 2007, año previo al inicio de la crisis económica, se consumieron en España 56,08 millones de toneladas de cemento y 23, 4 millones de toneladas de acero <sup>2</sup>. Los datos de consumo son consecuencia de las características específicas que presentan ambos materiales.

#### 3.4.1. El cemento.

Según la norma UNE 80 301:1996 el cemento es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente dividido, que amasado con agua forma una

pasta que fragua y endurece en virtud de reacciones y procesos de hidratación. Y que una vez endurecido conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua.

Los cementos comunes se dividen en 5 grupos principales, de acuerdo con la norma UNE-EN 197-1:2000: cemento Portland, cementos Portland con adiciones, cemento Portland con escorias de horno alto, Cemento puzolánico y cemento compuesto. La denominación de estos cementos se muestra en la Tabla 1.

Tipos de cemento	Denominaciones	Designaciones
I	Cemento Portland	CEM I
II	Cemento Portland con adiciones	CEM II
III	Cemento Portland con escorias de horno alto	CEM III
IV	Cemento puzolánico	CEM IV
V	Cemento compuesto	CEM V

Tabla 1. Tipos de cemento según UNE-EN 197-1:2000.

Algunos de estos tipos de cementos se dividen en subtipos, según el contenido de la adición o mezcla de adiciones presentes en el cemento. Estos subtipos, según dicho contenido creciente, pueden ser A, B o C. Y las adiciones acompañantes en todo caso del clinker Portland, designado por "K", pueden ser, con sus denominaciones y designaciones las que se muestran en tabla 2.

Adiciones	
Denominaciones	Designaciones
Escoria de horno alto	S
Humo de sílice	D
Puzolana natural	P
Puzolana natural calcinada	Q
Ceniza volante silíceo	V
Ceniza volante calcárea	W
Esquisto calcinado	T
Caliza L	L
Caliza LL	LL

Tabla 2. Tipos de adiciones al cemento Portland.

#### 3.4.1.1. El clinker del cemento Portland

La principal materia prima de la que se obtiene el cemento Portland es el clinker.

Son los productos que se obtienen al calcinar hasta fusión parcial mezclas muy íntimas, preparadas artificialmente, de calizas y arcillas, hasta conseguir la combinación prácticamente total de sus componentes.

Los clinker de cemento Portland empleados en cementos resistentes a los sulfatos y en cementos resistentes al agua de mar presentan limitaciones en su contenido de aluminato tricálcico y de la suma de sus contenidos de aluminato tricálcico y ferrito-aluminato tetracálcico.

El clinker es un material hidráulico que se obtiene por sinterización de una mezcla especificada con precisión de materias primas (crudo, pasta o harina), cuya composición química se fundamenta en los siguientes óxidos:  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y otros compuestos.

Las especificaciones del clinker son las que siguen:

- $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2) \geq 2,0$
- $\text{MgO} \leq 5,0\%$
- $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \geq 2/3$

Los principales componentes del clinker son:

- 40-60% Silicato tricálcico o Alita ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )
- 20-30% Silicato dicálcico o Belita ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )
- 7-14% Aluminato tricálcico ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )
- 5-12 % Ferroaluminato tricálcico o Celita ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ):

Los minerales que forman el Clinker no son una combinación pura, sino fases de cristales mixtos que contienen componentes de otras fases minerales.

En la química del cemento se utiliza de modo habitual la siguiente notación abreviada para referirse a los distintos compuestos del cemento: **C = CaO**, **A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$** , **F =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$** , **S =  $\text{SiO}_2$** , **H =  $\text{H}_2\text{O}$** , **M =  $\text{MgO}$** , **N =  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$** , **S =  $\text{SO}_3$** .

En los siguientes apartados se describen brevemente los componentes principales del Clinker.

#### 3.4.1.1.1. Silicato tricálcico o Alita

La Alita ( $C_3S$ ) es el componente principal del clinker, y este mineral es el que provoca altas resistencias iniciales al cemento. Es un mineral conocido como una capa hidráulica. Al adicionarle agua, comienza el proceso de hidratación alrededor del fraguado y posteriormente endurece en pocas horas. La hidratación de la alita es similar a la hidratación de otros componentes del cemento, es una reacción exotérmica, y la liberación de calor se cuantifica en unos 120 cal/g.

#### 3.4.1.1.2. Silicato bicálcico o Belita

La Belita ( $C_2S$ ) es un componente con menos cantidad de cal que la alita. Es el mineral que le proporciona resistencias a medio y largo plazo al cemento. Al adicionarle agua, se produce una reacción exotérmica con la mitad de liberación de calor que en el caso de la alita, y cuantificada en unas 60 cal/g.

#### 3.4.1.1.3. Aluminato tricálcico ( $C_3A$ )

El Aluminato tricálcico ( $C_3A$ ), se caracteriza por un fraguado rápido y una generación de calor cuantificado en 203 cal/g. Este compuesto es el componente que se hidrata con mayor rapidez, y por ello propicia mayor velocidad en el fraguado. Por el contrario, su presencia provoca debilidad frente a los sulfatos, es por ello que su proporción debe ser limitada.

#### 3.4.1.1.4. Ferroaluminato tetracálcico o Celita ( $C_4AF$ )

La Celita ( $C_4AF$ ) hidratada fragua rápidamente y esto ocurre en unos cuantos minutos. Este mineral es el responsable del color grisáceo del cemento, es decir en ausencia de esta fase el cemento es blanco. Apenas contribuye a las resistencias del cemento y el calor que desprende en la hidratación es de unas 100 cal/g.

En la fig. 2, se puede observar una lámina prima con los principales componentes del clinker. Entre los cristales de Alita y Belita hay una matriz formada por Aluminato tricálcico y Celita.

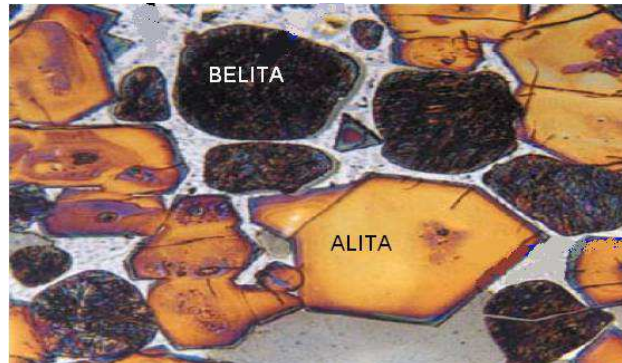


Fig. 2. Principales componentes del clínker.

Cuando estos componentes (Alita, Belita, Celita y Tetraaluminato cálcico) reaccionan con el agua, dan lugar a una serie de compuestos hidratados (gel C-S-H, portlandita, etringita, etc.) que son los que confieren al sistema su dureza y su resistencia.

#### **3.4.2. Hidratación del cemento**

El hecho fundamental que da lugar a las propiedades del cemento Portland es su capacidad de reaccionar con el agua, formando nuevas fases sólidas llamadas hidratos, que son estables frente al agua. Un proceso de hidratación sucede según la siguiente ecuación general:



La hidratación del cemento es un proceso físico-químico complejo. Un factor muy importante en la hidratación del cemento es el tiempo. Se empieza a contar desde que el cemento entra en contacto con el agua. Las etapas de hidratación pueden dividirse en cinco, tales como:

Etapas 1 o etapa de disolución, en la que el cemento se mezcla con el agua. Dura aproximadamente una hora. Durante esta fase se forma portlandita, etringita y comienza la hidratación del silicato tricálcico.

Etapas 2 tiene lugar después de la primera hora y finaliza a las tres horas y media. Los productos de hidratación crecen hasta estar en contacto unos con otros, se forma silicato de calcio hidratado, portlandita y etringita.

Etapas 3 se conoce también como fraguado de la pasta. Sucede entre las tres horas y media y las siete horas. Estando los productos de hidratación en contacto unos con otros, la pasta pierde movilidad, perdiendo también su comportamiento



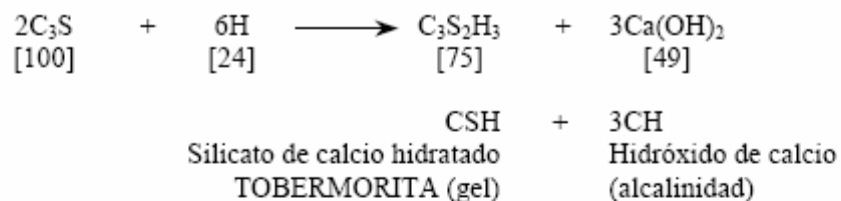
plástico y comenzando a comportarse como un sólido. Durante este periodo domina la hidratación del silicato tricálcico observándose una importante producción de silicato de calcio hidratado y portlandita.

Etapas 4 o de endurecimiento. En esta fase se termina de consumir el yeso presente en el cemento y la etringita se transforma en monosulfatos, que tienen mayor densidad. Mientras tanto, el silicato tricálcico continúa hidratándose aumentando el contenido de silicato de calcio hidratado en la pasta endurecida.

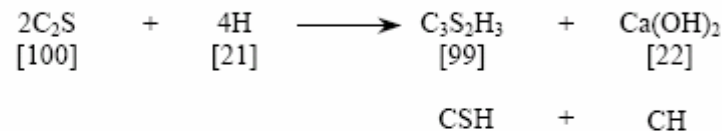
Finalmente, en la Etapa 5, una vez endurecida la pasta se inicia un proceso difusivo, por lo que el proceso desacelera. La hidratación continúa pero de forma más lenta.

En el caso del cemento Portland las reacciones de hidratación son figuran a continuación:

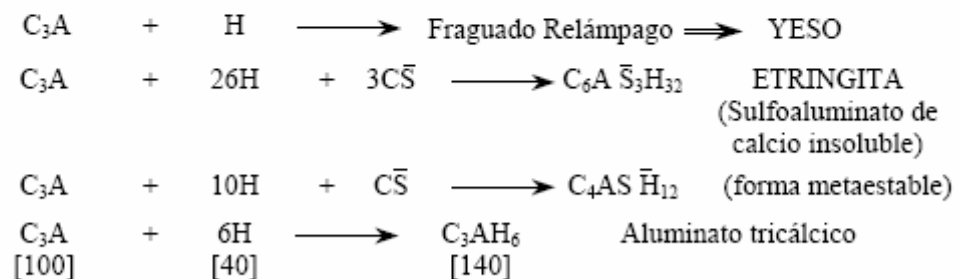
**Para C<sub>3</sub>S**



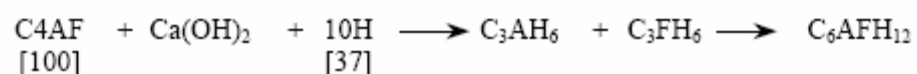
**Para C<sub>2</sub>S**



**Para C<sub>3</sub>A**



**Para C<sub>4</sub>AF**



Las dos primeras reacciones, que tienen como resultado gel C-S-H e hidróxidos de calcio (Portlandita) son las más importantes para el desarrollo de un hormigón resistente y duradero, y los compuestos que contienen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  están presentes en el producto final, pero no son tan importantes como los productos de silicato de calcio.

Los nombres asociados a las nuevas fases, que surgen con la hidratación del cemento son:

- C-S-H : Silicato de calcio hidratado , gel de Tobermorita ( $\text{C}_3 \text{S}_2 \text{H}_3$ ).
- CH: Cal hidratada, Portlandita,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- $\text{C}_3\text{AH}_6$ : Aluminato tricalcico hidratado (Hidrogarnet).
- $4 \text{ } \overline{\text{C}_4\text{ASH}_{12}}$  : Monosulfoaluminato de calcio hidratado, la forma "bajo-sulfato" del sulfoaluminato hidratado.
- $\text{C}_6\overline{\text{AS}_3} \text{H}_{32}$  : Etringita, la forma "alto-sulfato" del sulfoaluminato hidratado.
- $\text{C}_6 \text{AFH}_{12}$  : Aluminoferrito de calcio hidratado

### 3.4.3. El hormigón.

El hormigón es material de construcción formado por una mezcla de cemento, áridos (arena y grava), agua y algunos aditivos en determinadas proporciones.

El hormigón es un material básico en la construcción que no es tan fuerte ni tan resistente como el acero, pero presenta otras características que le hacen ser el material de construcción más utilizado. Tales características se detallan a continuación:

- Gran capacidad de resistencia al agua.
- Permite fabricar elementos estructurales con multitud de formas y tamaños, debido a la consistencia plástica del hormigón fresco.
- Material económico y fácilmente accesible en obra.

Generalmente se suelen usar en la fabricación del hormigón algunos tipos de aditivos que le otorgan propiedades específicas al material en estado fresco o al material endurecido. Las adiciones proporcionarán diferentes propiedades en función de las características de los aditivos y del tipo de cemento utilizado.

### **3.5. Adición de nano-partículas a elementos de base cemento.**

Se han realizado investigaciones consistentes en adicionar al cemento Portland sustancias tales como: nano-sílice, nano-alúmina, óxidos de hierro y de titanio nanométricos, cenizas de magnetita, nanotubos de carbono y cenizas volantes ultrafinas para comparar las diferencias mecánicas existentes entre los cementos adicionados con estas nanopartículas y los cementos con adiciones más conocidas, tales como: humo de sílice, escorias de alto horno y cenizas volantes, todas ellas consideradas micropartículas, existiendo una gran diferencia en la escala de trabajo (Li et al, 2004; Li, 2004; Li, Wang & Zhao, 2005; Collepardi et al, 2005; Li et al, 2006; Shih, Chang & Hsiao, 2006; Li, Zhang & Ou, 2006).

Otros como Björnström et al (2004) han preferido evaluar lo que le sucede a la hidratación del cemento cuando se usan las nano adiciones con cementos mono minerales. Su investigación consistió en añadir con sílice coloidal (5 nm y 500 m<sup>2</sup>/g) a un cemento de laboratorio compuesto por alita (C3S) pura del sistema triclinico.

Queda mucho por hacer en el campo de las modificaciones mineralógicas de las pastas del cemento y en la durabilidad de los morteros a causa de la incorporación de estos nuevos materiales (Ji, 2005). Además, de la revisión del estado del arte se pueden identificar otros vacíos en el conocimiento de este tema como son: la definición de los mecanismos de interacción de las nano partículas con el cemento Portland durante el proceso de hidratación, porcentaje óptimo de adición de las nano partículas y su real aporte a las resistencias mecánicas.

#### **3.5.1. Adición de Nanosílice (SiO<sub>2</sub>) al cemento portland.**

Existen algunos estudios que indican que en algunos casos la adición de nanopartículas de sílice en matrices de cemento Portland mejora considerablemente las propiedades mecánicas y reológicas, sin embargo es difícil conocer qué factores son determinantes para que en algunos casos funcionen y en otros no. Se desconoce si estos factores responden a propiedades básicamente de relleno como "nanofiller" o a propiedades reactivas que pueden afectar a la estructura del gel de SCH o a la fijación del hidróxido cálcico (propiedades puzolánicas).

Es por ello, que el objetivo principal de este apartado es analizar el efecto que las nanopartículas de sílice "comerciales", ejercen en matrices de cemento Portland, principalmente sobre las resistencias mecánicas de pastas.

La nano sílice (NS) son nano partículas (1–500 nm) de SiO<sub>2</sub> amorfa insolubles en agua. El tamaño, la distribución de tamaños y el área superficial específica son parámetros que se definen de acuerdo al proceso de síntesis (Björnström et al, 2004). Gracias a sus propiedades la nano sílice se ha convertido en el material sílice de mayor reactividad, por lo cual, ha sido adicionada a materiales como los polímeros para incrementar su resistencia mecánica, flexibilidad y resistencia al envejecimiento (Zhang, Wang & Cheng, 2002 y Bauer et al, 1996 citados por Li, 2004).

Algunos investigadores buscando la máxima reactividad han utilizado en sus proyectos NS comercial de baja cristalinidad, cuyas propiedades se resumen en la tabla 3.

Autores	(Qing et al, in press; Li, Zhang & Ou, 2006; Ji, 2005; Li, 2004; Li et al, 2004; Björnström et al, 2004; Li, Xiao & Ou, 2004)	Shih, Chang & Hsiao (2006)	Byung-Wan Jo et al (2006)
Tipo	Nano sílice	Nano sílice	Nano sílice
Pureza (%)	99,9	99,9	99,9
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	160±20 - 640±50	160±20 - 640±51	60
Diámetro (nm)	5	5	40
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,15	0,15	-
% adición (en peso)	1, 2, 3, 5, 6, 10 y 12	0,2, 0,4, 0,6 y 0,8	-
a/c	0,4	0,25, 0,35, 0,45, 0,55 y 0,65	-
Uso superplastificantes	Sí	No	No

Tabla 3. Propiedades nanosílice (NS)

E. Téllez Girón<sup>3</sup> y otros autores realizaron un completo estudio del comportamiento físico-químico y de durabilidad de hormigones con nanosílice Para ello utilizaron nanosílice de propiedades tales como las que se indican en la tabla 4.

Propiedad	(C- 1)	Valor de la Ficha	(C- 2)	Valor de la Ficha
Estado físico	L. T	LV	L. V	L. V
Color	C. C.	C. C	C.O	C. O.
Color sólido	15,85 %	-	28,92	-
Densidad	1,02 (g/cm <sup>3</sup> )	1,01-1,05	1,05	1,10-1,14
pH	5,65	5 ± 1	5,77	6 ± 1
Viscosidad Ford Φ = 2	62 seg.	12-14seg.	77	24 ± 2 seg.
Tensión superficial	36,6 (mN/m)	-	35,7	-
Contenido de Cloruros	0,048	<0,1 %	0,044	<0,1 %
Solubilidad	99,58 ( % )	-	99,55	-

C.C : Marron Claro, C.O : Marron Oscuro, L.T: Líquido Turbio, V: Líquido Viscoso

Tabla 4. Propiedades nanosílice utilizada por Téllez Girón et al, 2012

Nanosilíce	% respecto al peso del cemento	% Incremento del área	Mantenimiento de la plasticidad (minutos)	% de reducción de agua
Compuesto 1 (C-1)	0,6	4,5	180	26
	1,2	5,6	190	28
	1,8	5,9	240	33
	2,4	6,6	200	35
	3,0	7,0	190	36
Compuesto 2 (C-2)	0,5	5,2	185	30
	1,0	6,2	198	32
	1,5	6,9	250	35
	2,0	6,8	210	38

Tabla 5. Resultados ensayos realizados en pastas de cemento.

En la Tabla 5 se observa que tanto el compuesto 1 (C-1) como el 2 (C-2) lograron un incremento notable de la capacidad plastificante, resultando mayor a medida que se incrementa el % de nanopartículas adicionadas. También se obtuvo una reducción de agua para el valor medio de la dosis fue de más del 30% en ambos casos por lo que ambas sustancias pueden ser comparadas con aditivos reductores de agua-superplastificante.

El % óptimo mediante el minicono y el cono Marsh se obtuvo en 1,8 y 1,5 % para el compuesto 1 y para el compuesto 2, respectivamente.

En la tabla 6 se observan los resultados de los ensayos de resistencia a compresión simple y a flexión realizados, y se observa que se produce un importante incremento en los morteros con adiciones de nanopartículas respecto a un mortero que no tiene este tipo de adición.

Compuesto empleado	Edad	Resistencia Flexión (MPa)	Resistencia Compresión (MPa)
Patrón	7 días	7,6	34
Compuesto 1 (C-1)		8,8	48,9
Compuesto 2 (C-2)		8,9	51,9
Patrón	28 días	12,1	45,3
Compuesto 1 (C-1)		13, 2	52,7
Compuesto 2 (C-2)		13,8	56,2

Tabla 6. Propiedades mecánicas de los morteros ensayados.

Por tanto, teniendo en cuenta un gran número de artículos se puede concluir que el empleo de nanosilíce modifica y mejora el comportamiento de pastas de cemento Portland hidratadas mediante:

- La reducción de la porosidad del mortero:
  - transformando la portlandita en C-S-H.
  - incrementando la longitud de las cadenas de silicatos en la estructura interna del C-S-H.
- Un aumento de la densidad, estabilidad y unión de la microestructura en los cementos con adiciones de nanosílice<sup>4</sup>.
- Reducción de CH en morteros de cemento Portland con nanosílice incorporado<sup>5</sup>.

Por otro lado, Qing et. al<sup>6</sup>. realizaron un estudio comparativo del efecto de la adición de nanosílice y humo de sílice en cemento Portland; concluyendo que la nanosílice generaba un proceso de hidratación más acelerado comparado con el humo de sílice; teniendo como consecuencia una mejora en la resistencia a compresión, en la resistencia de la unión entre el agregado y la pasta y la actividad puzolánica.

Y Finalmente Li et. al<sup>7</sup>, y Téllez Girón, encontraron también un incremento en la resistencia a flexión y a compresión en presencia de nano-partículas ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), las cuales, cuando estaban distribuidas uniformemente, actuaban no solamente como micro-rellenadores, de acuerdo con sus observaciones en MEB, sino promoviendo la hidratación y mejorando la microestructura de las pastas de cemento.

### 3.5.2. Adición de Nano-alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) al cemento portland.

Las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , al igual que sucede en el caso de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , contribuyen a que se produzca una reacción puzolánica.

En este apartado se describe los principales cambios que se producen al adicionar nanoalúmina al cemento Portland. Las conclusiones se obtienen de varios artículos de reconocido prestigio.

Las nano $\text{Al}_2\text{O}_3$  o nanoalúmina son de las nanopartículas de tamaño más pequeño que se han adicionado a la pastas de cemento y morteros objetos de investigación (ver tabla 7).

Diámetro medio (nm)	15
Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	155-177
Densidad aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	< 0,12
Pureza (%)	99

Tabla 7. Propiedades nanoalúmina utilizada en la investigación de pastas y morteros de cemento Portland.

Además, Li et al utilizaron en sus investigaciones nano-alúmina  $\alpha$ , comercial, mayor de 99.99% de pureza, partículas inferiores a los 150 nm, superficie específica de  $10 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$  y densidad entre 0.3 y 0.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Utilizaron 3%, 5% y 7% de sustitución. Con a/c constante de 0.4 y cemento/arena 1:1.

Los morteros con nanoalúmina, a diferencia de otros, requieren una dosificación más cuidadosa de la mezcla. Debido al pequeño tamaño de las partículas, y a su elevada superficie específica, es necesaria una mayor cantidad de agua para que se produzcan correctamente las reacciones de hidratación.

En caso de que la relación a/c supere el límite idóneo, el agua sobrante se evaporará y se formarán espacios vacíos en el interior de la microestructura que afectarán de forma negativa a la resistencia y durabilidad del mortero. En este caso, por tanto, para un correcto amasado es necesario el uso de superplastificantes.

En la tabla 8, se muestran las dosificaciones utilizadas por diferentes investigadores.

Dosificación	Intervalo	Recomendado
Nanoalúmina (% peso cemento))	0,5-9	1
Relación a/c	0,35-0,6	0,4
Superplastificante (%peso cemento)	1,55-5,55	3

Tabla 8. Intervalos utilizados por diferentes investigadores y valores recomendados.

El objetivo deseado para cualquier dosificación de pasta o mortero de cemento, es encontrar una proporción idónea que dé lugar a una microestructura lo más densa posible y lo menos porosa por la que puedan atacar los agentes químicos.

Además de conseguir una resistencia óptima es necesario encontrar una buena trabajabilidad de la pasta de cemento.

Los criterios más importantes a tener en cuenta en dosificaciones con nanoalúmina son la relación a/c y % nanoalúmina, ya que son los que van condicionar el tipo de microestructura obtenida.

Diversos autores aseguran que un exceso de nanoalúmina provoca que éstas no se dispersen de forma correcta, es por tanto necesario conocer el valor máximo de adición de nanopartículas. También cabe destacar, que al incrementarse el % de cemento sustituido por nanoalúmina se reduce la trabajabilidad de la pasta de

cemento y por tanto, es necesario aumentar la cantidad de agua o de superplastificante.

Algunos autores recomiendan el uso de cementos Portland CEM I.

Respecto a la microestructura del mortero, la adición de nanoalúmina provoca cambios significativos. Las reacciones químicas que se producen generan una estructura interna mucho más densa, compacta y resistente.

La sustitución de cemento por nanoalúmina favorece una actividad puzolánica en el material.

La adición de nanoalúmina en morteros, provoca cambios en la matriz tales como los que se describen a continuación:

- Relleno de los huecos entre granos de cemento, no dejando espacio para el agua.
- La elevada superficie específica de la nanoalúmina provoca que las nanopartículas queden envueltas en agua rápidamente y favorece a que alrededor de su superficie se formen cristales hidratados.
- Acelera las reacciones de hidratación, y se consigue que con la misma cantidad de agua, se hidraten más rápido los compuestos del cemento anhidro.
- Formación de cristales hidratados más pequeños y resistente, favoreciendo la formación de cristales de Portlandita y etringita de menor tamaño, y menor cantidad, en beneficio de la formación de geles C-S-H de estequiometría variable, pero muy uniformes que se enlazan fuertemente al resto de compuesto mediante enlaces de Van der Waals.
- Contribución a las reacciones puzolánicas. A tenor de lo expuesto en el párrafo anterior, la nanoalúmina contribuye a la disminución de la Portlandita y Etringita en favor de geles de silicato de calcio hidratados.
- Aumento de la resistencia en planos manifiestamente débiles, ya que los geles C-S-H que se forman, fruto de la existencia de nanoalúmina, enlazan uniones débiles debido a los puentes de cristales de Portlandita o Etringita.
- La mejora de la resistencia propiedades mecánicas.



La disminución de los planos de debilidad debido a la acción de la nanoalúmina queda patente en la fotografía SEM mostrada en la fig.3.

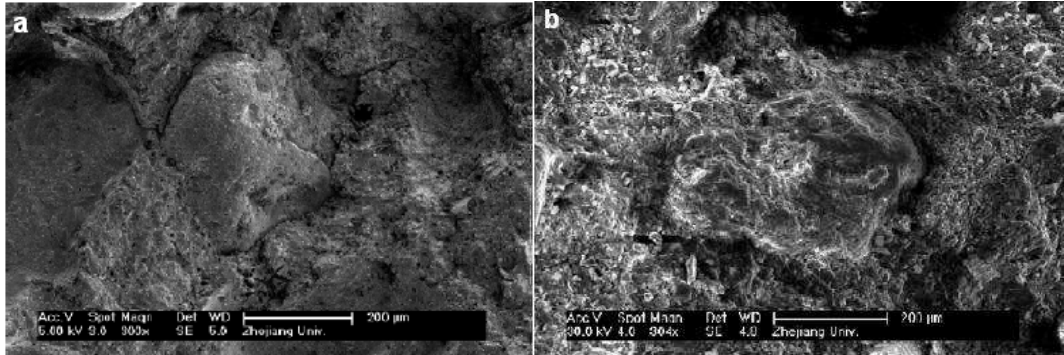


Fig. 3. a) Microestructura mortero con edad de 28 días sin adiciones, b) Mortero de 28 días con 5% de nanoalúmina.

La figura 3a muestra un mortero con sin adición de nanoalúmina, donde se puede apreciar que alrededor del grano de arena, se generan huecos y la unión con la pasta central no es todo lo deseable que debería ser. Sin embargo, al añadir nanoalúmina, figura 3b, se obtiene una estructura más densa y compacta. Se consigue una mayor continuidad en el material evitando planos de rotura entorno a los áridos.

En las figuras 4 y 5 se puede observar la actividad puzolánica. Mientras que en el caso del mortero sin adiciones de nanoalúmina, se observan poros y grandes cristales de sulfoaluminatos cálcicos en forma de aguja, en el mortero con nanoalúmina, estos cristales grandes desaparecen dando lugar a una matriz más densa y homogénea.

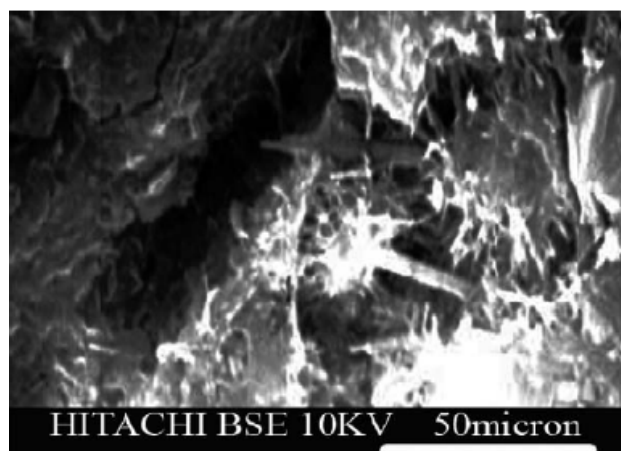


Fig. 4. Microestructura de un mortero sin nanoadiciones con una edad de 7 días, curado en agua.

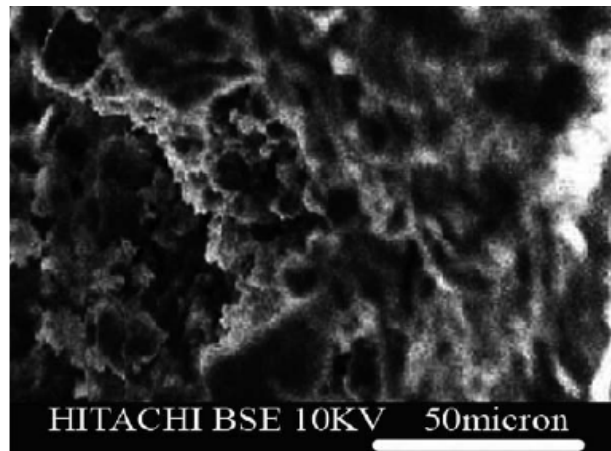


Fig. 5. Microestructura de un mortero con nanoalúmina con una edad de 7 días curado en agua.

### 3.5.3. Adición de Nanohierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) al cemento portland.

N. Abdoli Yazdi<sup>8</sup> han estudiaron en 2011, las variaciones mecánicas y microestructurales que se producen en morteros con adiciones de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En su estudio utilizaron nanopartículas con las características indicadas en la tabla 9.

Nanoparticle type	Diameter	Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Purity(%)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	30 nm	60	99%

Tabla 9. Características nanopartículas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  utilizadas.

En la tabla 10, se pueden ver las dosificaciones que han utilizado estos autores utilizaron las dosificaciones siguientes:

Sample name	Water	Cement	Sand	Nano Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> particles	*SP
*CO	150	360	1800	-	-
1NF	150	356.4	1800	3.6	3.68
3NF	150	349.2	1800	10.8	4.29
5NF	150	342	1800	18	4.9

\*CO: Control- Ordinary cement mortar  
\*SP: superplasticizer

Tabla 10. Dosificaciones utilizadas *Abdoli Yazdi et al, 2011*.

Los autores analizaron los resultados de resistencia a compresión y a tracción en morteros con adiciones de nanopartículas de nanoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados de sus ensayos se muestran en la tabla 11.

Sample name	Compressive strength		Tensile strength	
	(MPa) amount	Percent increased (%)	(MPa) amount	Percent increased (%)
CO	11.96	-	1.51	-
1NF	18.71	56.44	2.03	34.43
3NF	20.81	74	2.25	49
5NF	10.08	-9.7	1.25	-17.22

Tabla 11. Propiedades mecánicas de las muestras analizadas por *Abdoli Yazdi et al, 2011*.

A la vista de los resultados cabe destacar que, la fuerza de compresión y de tracción han mejorado en morteros con adiciones de entre 1 y 3% de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos ensayos se han efectuado a 7 días.

Por otro lado, es reseñable que la muestra que contiene 1% nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tiene una estructura compacta pero se observan grandes cristales de Portlandita Ca(OH)<sub>2</sub>. En los morteros con un 3% de nanopartículas (fig. 6) se observa que los grandes cristales de Portlandita han desaparecido y la microestructura del mortero está totalmente compactada.

La explicación del aumento de la resistencia a compresión y a tracción experimentada es debida, en parte, a que la presencia de nanopartículas reduce la cantidad y el tamaño de los cristales de Portlandita. Además también rellenan los

microporos en la estructura del gel C-S-H, dándose en general una estructura más densa y más compacta.

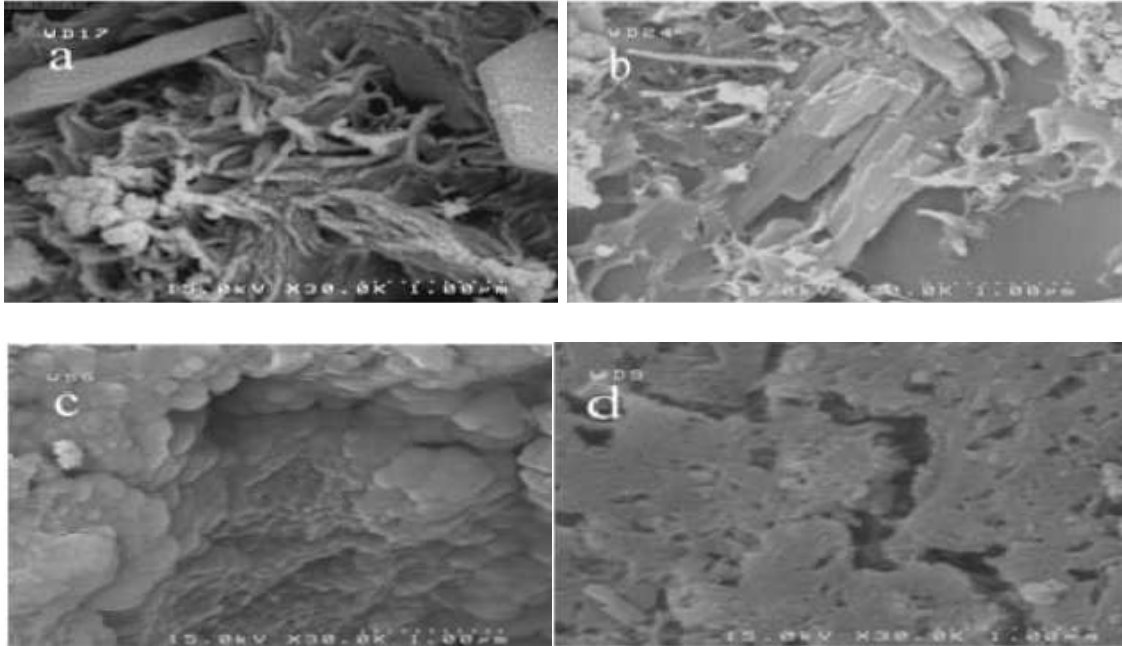


Fig. 6. Microestructura de las muestras de mortero, a) Muestra sin adiciones, b) Muestra con 1% de nanoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) Muestra con un 3% de nanoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) Muestra con un 5% de nanoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Abdoli Yazdi et al, 2011.*

Por tanto, para concluir a las nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se le atribuyen las siguientes propiedades:

- Rellenar los poros que dejan los cristales hidratados al formarse.
- Actuar como núcleos activadores, donde posteriormente se formen cristales hidratados alrededor de él.
- A partir de la adición de un 3% de nanopartículas, se reduce la cantidad y el tamaño de los cristales de Portlandita, consiguiéndose una estructura más densa y compacta.

Por el contrario el coste del nFe no hace viable continuar con una línea de investigación.

#### **3.5.4. Adición de nanoóxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) al cemento Portland.**

En general, son muchos los materiales de escala nanométrica que se han estudiado para mejorar las propiedades físicas (resistencia a la compresión, al desgaste) y

químicas (resistencia a los ácidos, a las bacterias, al polvo, etc) de los materiales de construcción. No obstante, uno de los más interesantes es el dióxido de titanio. Usualmente, a nivel micrométrico, se emplea como pigmento blanco para pinturas, cosméticos y en la industria de los alimentos pero, a escala nanométrica, presenta una alta actividad fotocatalítica<sup>9</sup> que lo hace ideal para aplicaciones de purificación ambiental<sup>10</sup> y descontaminación en aguas<sup>11</sup>.

En comparación con otros materiales fotocatalíticos, su uso en materiales para la construcción se debe a que es relativamente económico, seguro y químicamente estable, presenta una alta actividad fotocatalítica en comparación con otros fotocatalizadores de óxidos metálicos, es compatible con los materiales tradicionales para la construcción como el cemento y es efectivo bajo la radiación solar.

El dióxido de titanio presenta una gran versatilidad pues, según la fase cristalina en la que se encuentre (anatasa, rutilo o brookita) exhibe distintas propiedades físicas que conllevan a diferentes aplicaciones.

Los materiales de anatasa se usan ampliamente para eliminar productos de la contaminación (polución), mientras que nanomateriales de rutilo presentan aplicaciones importantes en el campo de las celdas solares y los sensores de gas.

Algunos autores<sup>12</sup> han encontrado que una mezcla entre las fases anatasa y rutilo puede presentar una mayor actividad fotocatalítica que si sólo se tuviera la fase anatasa. Sin embargo, aún no está muy claro el mecanismo o la razón por la cual se presenta este fenómeno, donde aparentemente la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco es menor, haciendo mucho más eficiente la actividad fotocatalítica.

A nivel de la construcción se ha estudiado el uso de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , especialmente en su fase anatasa, en productos cementicios debido a la acción fotocatalítica que presentan para disminuir la contaminación<sup>13</sup> y mantener las superficies libres de hongos y mohos por el comportamiento altamente hidrofílico que presentan. Igualmente hay estudios que evalúan la resistencia mecánica de los productos cementicios con adición de nanopartículas de dióxido de Titanio, ya sea a la tracción, a la compresión o al desgaste sobre todo en el uso de pavimentos de hormigón.

No obstante, es importante resaltar que estudios de la incidencia del tiempo de curado de los materiales cementicios en la actividad fotocatalítica no ha sido ampliamente estudiada o tenida en cuenta, así como métodos adecuados de

dispersión de las nanopartículas en medios alcalinos y de caracterización de las mismas.

En la industria de la construcción se puede pensar en dos aproximaciones del uso de dichas nanopartículas. La primera consiste en introducir nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , en su mayoría anatasa, en materiales a base de cemento para obtener materiales multifuncionales con propiedades autolimpiantes y con una alta capacidad de degradación de compuestos orgánicos presentes en el agua o en el aire.

La segunda aproximación, consiste en realizar recubrimientos sobre sustratos cerámicos usados en la construcción que finalmente cumplan las mismas propiedades que las obtenidas en el primer enfoque. Es de resaltar que cualquiera de estas dos rutas presenta grandes retos a nivel de una adecuada dispersión de las nanopartículas en la matriz empleada, la determinación del porcentaje óptimo de adición y la cuantificación de las propiedades finales del material obtenido; este último aspecto se debe a que no existen metodologías de evaluación pre-establecidas.

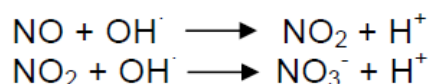
Por todo, ello estudios abalan las siguientes teorías:

- Los cementos modificados con fotocatalizadores pueden ser empleados para diseñar materiales para la construcción amigables con el medio ambiente ya que degradan contaminantes y compuestos orgánicos que pueden deteriorar la parte estética de las estructuras.
- La actividad fotocatalítica en pastas de cemento Pórtland con adición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  depende de la evolución de las reacciones de hidratación del cemento, del tamaño de la molécula a ser degradada, del área disponible superficial en la probeta para que entren en contacto las nanopartículas y los contaminantes, del tamaño de las nanopartículas usadas, del porcentaje de adición de  $\text{TiO}_2$  y del tipo de fase cristalina empleada.
- El incremento del porcentaje de adición del  $\text{TiO}_2$  a las pastas de cemento, incrementa la cantidad de  $\text{NO}_x$  eliminado, siendo las muestras con un 5% de adición aquellas con la mayor actividad fotocatalítica, tanto a edades tempranas como tardías.

Este último punto es el que tiene un mayor interés desde el punto de vista medioambiental y es por eso que se debe hacer hincapié en esta propiedad que degrada el monóxido de nitrógeno.

La degradación del NO, o más generalmente NO<sub>x</sub>, también conocida como proceso DeNO<sub>x</sub>, proporciona un modelo adecuado para establecer la capacidad de una superficie fotocatalítica para la purificación del aire.

El proceso DeNO<sub>x</sub> puede ser descrito, de forma aproximada, como una reacción en dos etapas que tiene lugar en la superficie del fotocatalizador:



Los radicales hidroxilo (OH<sup>·</sup>) son originados en la superficie del TiO<sub>2</sub> (anatasa en presencia de agua por la acción de la luz ultravioleta). Estos radicales OH<sup>·</sup> tienen un gran poder oxidante y, consecuentemente, oxidan el NO a NO<sub>2</sub> en una primera etapa. El NO<sub>2</sub> formado es posteriormente oxidado a ion nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), el cual puede unirse a álcalis disueltas en la matriz cementante o, más probablemente, pueden ser eliminados de la superficie del hormigón como ácido nítrico débil.

El análisis cuantitativo de los productos de reacción, considerando la concentración inicial de contaminante, permite la evaluación de la capacidad descontaminante de la muestra a estudiar. Así, se han llevado a cabo una serie de medidas en las que se ha simulado la concentración de óxidos de nitrógeno límite establecidas en el Real Decreto 1073/2002. La degradación de gas contaminante oscila entre el 56% para una concentración inicial de NO de 600 µg/m<sup>3</sup> y el 77% para una concentración inicial de alrededor de 40 µg/m<sup>3</sup>. Al extrapolar estos resultados a los datos reales de concentración media anual de NO<sub>x</sub> en varias ciudades españolas el resultado es que, en todos los casos, durante las horas de sol, el nivel de contaminación bajaría de forma significativa, hasta colocarse muy por debajo de los límites legales.

El empleo de hormigones descontaminantes, preparados mediante la adición de un 5% de TiO<sub>2</sub> - anatasa, da lugar a una importante reducción de la concentración de NO ambiental.

Este hecho permite deducir que la aplicación de este tipo de morteros u hormigones a modo de recubrimientos en aquellas zonas en las que la concentración de NO<sub>x</sub> sea especialmente acusada, junto con otras medidas orientadas a la reducción de las emisiones de NO<sub>x</sub>, permitiría la práctica eliminación de estos gases nocivos de la atmósfera. Esta afirmación, sin embargo, debe ser verificada mediante la realización de nuevos estudios y ensayos piloto en condiciones ambientales reales, aplicando recubrimientos fotocatalíticos a estructuras tales como paneles insonorizadores, fachadas, adoquines, baldosas, recubrimientos bituminosos, etc.

La aplicabilidad de los morteros descontaminantes depende fundamentalmente de su ubicación, que deberá ser lo más próxima posible a las fuentes de emisión de contaminantes, en zonas donde las turbulencias originadas por el aire sean mínimas y, fundamentalmente, donde la intensidad de la luz solar recibida sea la mayor posible.

La actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  -anatasa no es capaz únicamente de degradar los  $\text{NO}_x$ . En general, mediante fotooxidación se puede disminuir la concentración en el aire de los llamados VOC's (compuestos orgánicos volátiles) y de las PMx(partículas en suspensión).

Además, estos estudios a mayor escala tendrían en cuenta las horas en las que no se recibe radiación solar. Así, el estudio de la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  sobre otros contaminantes atmosféricos debería ser objeto de posteriores estudios.

Por otra parte, con el fin de optimizar la capacidad descontaminante de los recubrimientos aplicados, es necesario ampliar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  al espectro visible. El fenómeno de la fotocatalisis se fundamenta en una propiedad que poseen los materiales semiconductores, que es una separación de la banda de valencia y de conducción tal que los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados a la banda de conducción por la acción de la luz ultravioleta, lo que genera una serie de especies químicas en la superficie del material con gran poder oxidante o reductor, según se trate de la banda de valencia o de conducción. La energía de separación entre ambas bandas,  $E_g$ , es, en el caso del  $\text{TiO}_2$  - anatasa, 384 nm. Esta energía corresponde al espectro ultravioleta. El objetivo del incremento de la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  es reducir esta diferencia de energías, intercalando estados electrónicos intermedios, de forma que el material conserve sus propiedades fotocatalíticas pero con la capacidad de ser activado mediante luz visible (hasta 780 nm), de menor energía.

De esta manera, no sólo se incrementaría significativamente la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  y, por tanto, su capacidad descontaminante, estando expuesto a la luz solar en exteriores, sino que se podría emplear para mejorar la calidad del aire en espacios interiores, donde la irradiancia es muy inferior.

Respecto a las propiedades mecánicas, cabe destacar que en general no se observan diferencias significativas en las propiedades mecánicas de las probetas con y sin  $\text{TiO}_2$  a los 28 días de curado. En cambio, la resistencia a los 2 y 7 días sí depende del contenido y tipo de  $\text{TiO}_2$  empleado.



### 3.5.5. Adición de nanotubos de Carbono

La inclusión de fibras en los hormigones de alta resistencia es un aspecto a tener en cuenta para obtener resultados favorables en cuanto a la resistencia a compresión y flexión se refiere.

Estas fibras, a menudo suelen ser de materiales como acero, polipropileno o vidrio. Sin embargo, esta adición de fibras esta vez será de un material muchísimo más resistente y con más prestaciones que los anteriormente citados.

Después de las comparaciones hechas entre controles de mortero de alta resistencia con y sin cnt's, se llega a la conclusión de que usar adición de cnt's no aumenta , en ningún sentido sus propiedades mecánicas.

Sin embargo, según varios autores, se afirma que en pastas de cemento si que se ve aumentada su resistencia a compresión (Fig. 7).

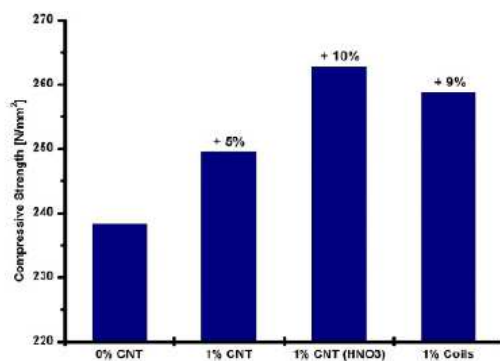


Figure 2: Compressive Strength after 7 d

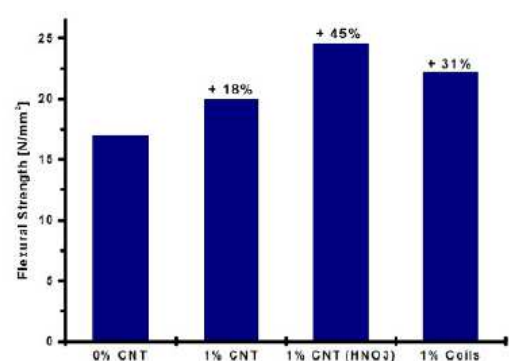


Figure 3: Flexural Strength after 7 d

Fig. 7. Resistencia a compresión y a flexión en pasta de cemento con diferentes concentraciones de nanotubos de C.

Sin embargo, otros estudios afirman que este tipo de adición no aporta ninguna mejora a otras propiedades como la dureza y el módulo de Young. Algo también destacable es el tamaño de grano de las partículas: Según algunos autores, para el proceso experimental, se utiliza CEM I 52,5 R porque es el que más finamente está molido, y por lo tanto, crea una matriz cementante mucho más compacta y apta para la escala dimensional en la que se encuentran los nanotubos.

## **4. Materiales y metodología experimental.**

### **4.1. Generalidades**

En este capítulo se va a desarrollar el alcance que tiene la adición de nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y de nanohilos de Carbono (C) a un material de base cemento como es el cemento Portland.

La parte experimental de esta tesina, llevada a cabo de forma íntegra en el Centre de Recerca en Nanoenginyeria (CrNE) de la UPC.

En los siguientes apartados, se detallan las características de las materias primas, el proceso experimental llevado a cabo y la instrumentación utilizada.

### **4.2. Materias primas**

Para la fabricación de las probetas de pasta de cemento se han utilizado las siguientes materias primas:

- Cemento Portland CEM I 52,5R.
- Plastificante SIKA VISCOCRETE 3425.
- Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  DEGUSSA P25.
- Nanofibras de Carbón GANF.
- Agua destilada.

### **4.3. Características nanopartículas adicionadas a la pasta de cemento**

#### **4.3.1. Nanopartículas de $\text{TiO}_2$**

Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  escogidas para llevar a cabo la fase experimental de esta tesina son las de tipo P25, fabricadas por la empresa alemana DEGUSSA. Este material se sintetiza con fines comerciales y su producción se destina fundamentalmente a la producción de pinturas y tintes.

El  $\text{TiO}_2$  es un eficaz fotocatalizador en los procesos de fotocátalisis en fase heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias persistentes<sup>14</sup>.

El titanio es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre. Su forma más estable es el  $\text{TiO}_2$ , puede encontrarse como tres formas cristalinas diferentes que son rutilo, brookita y anatasa. Siendo esta última la que presenta actividad fotocatalítica importante.

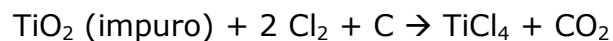
El Dióxido de Titanio es un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta ( $\lambda \leq 400\text{nm}$ ).

La síntesis del  $\text{TiO}_2$ , se puede llevar a cabo mediante dos métodos: el proceso de sulfatado y el proceso de clorado. El  $\text{TiO}_2$  DEGUSSA P25 se obtiene por clorado mediante un proceso que la propia fábrica ha denominado AEROSIL®, adquiriendo un aspecto tal como el de la figura 8.



Fig. 8. Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  DEGUSSA P25

Este proceso puede resumirse así: primero se produce Tetracloruro de Titanio a partir de dióxido de titanio impuro y clor gaseoso, y luego se produce la hidrólisis del gas de tetracloruro de titanio dando lugar a ácido clorhídrico y dióxido de titanio puro de acuerdo con las siguientes reacciones:



En la figura 9 se muestra una imagen de microscopía SEM de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

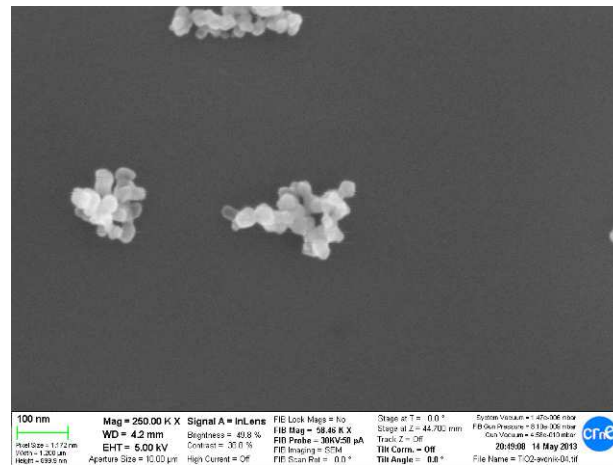


Fig. 9. Imagen SEM partículas  $\text{TiO}_2$ .

Tal y como se puede observar en la figura 9, aparecen figuras no esféricas cuyos tamaños mínimos son de 20-30nm para las partículas primarias. También se observa que las partículas tienden a agruparse formando agregados de tamaños superiores.

Las propiedades físicas de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  P25 DEGUSSA se aprecian en la tabla 12.

Propiedades $\text{TiO}_2$ P25 DEGUSSA	
Color	Blanco
Olor	Inodoro
Tamaño	20-40 nm
Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	3,5
Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	50±15
Proporción Anatasa/tutílo	75/25

Tabla 12. Propiedades  $\text{TiO}_2$  adicionado a la pasta de cemento.

#### 4.3.2. Nanopartículas de C

Las nanopartículas de C escogidas para llevar a cabo la fase experimental de esta tesina son las de tipo GANG®, fabricadas por la empresa española Grupo Antolín (ver figura 6).

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono por Iijima (NEC) en 1991<sup>15</sup>, este tipo de material carbonoso ha ido adquiriendo gran relevancia tecnológica debido a la gran cantidad de posibles aplicaciones industriales y de alta tecnología

que pueden ser desarrolladas mediante su utilización. En el campo del almacenamiento de energía, los nanotubos y nanofibras de carbono están siendo utilizados en el desarrollo de supercapacitores, de baterías de ion litio y de pilas de combustible.

Las nanofibras de carbono son filamentos nanométricos de estructura altamente gráfica, que se sitúan entre los nanotubos de carbono y las fibras de carbono comerciales, si bien el límite entre nanofibras de carbono y nanotubos multicapa no está claramente definido. Las nanofibras de carbono presentan un diámetro comprendido entre 30 y 300 nm, y una longitud de hasta 50-100 micrómetros.

Las nanofibras de carbono, debido a su estructura altamente gráfica, a sus características morfológicas y a sus excepcionales propiedades mecánicas y de transporte eléctrico y térmico, tienen un gran potencial como material de uso industrial.

A continuación se pueden ver las distintas aplicaciones industriales, que tienen las nanofibras de carbono utilizadas en la fase experimental de esta tesina.

Las nanofibras de carbono tienen un aspecto aparente igual al de la fig. 10.



Fig. 10. Nanofibras de Carbono.GANG.

Las aplicaciones industriales más comunes de las nanofibras de carbono se resumen en la figura 11, donde se puede ver la gran variedad de usos que tiene este material en la industria.

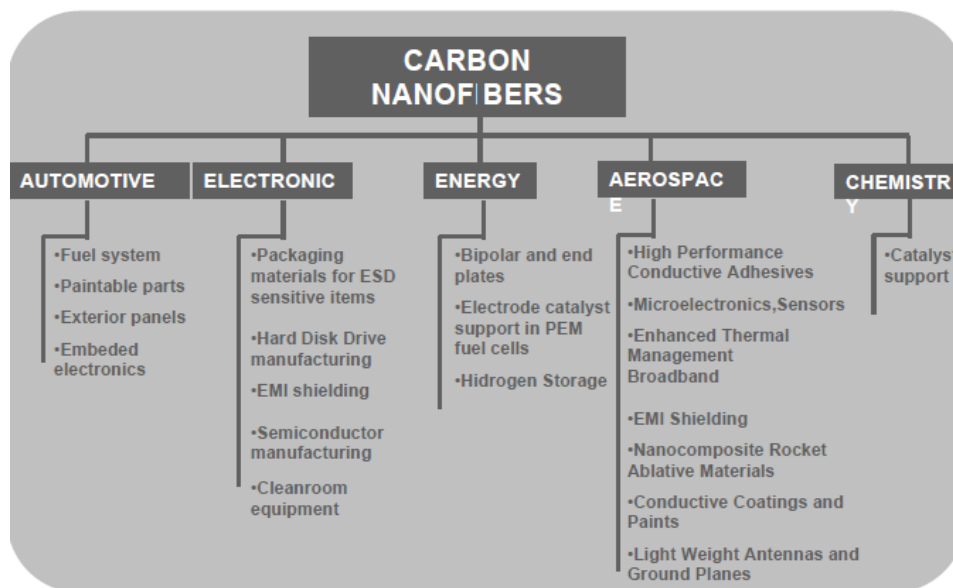


Fig. 11. Aplicaciones técnicas de las nanofibras de Carbono GANF. Fuente: Grupo Antolín.

Las propiedades físicas de las nanofibras de Carbono GANF del grupo Antolín se representan en la tabla 13.

Propiedades Nanofibras de carbono GANG®	
Color	negro
Olor	Inodoro
Tamaño (diámetro)	30-300 nm
Tamaño (longitud)	30 µm
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1,97
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	120-200
Módulo de Young	230 GPa

Tabla 13. Propiedades nanofibras de carbono adicionadas a la pasta de cemento.

En la figura 12, se puede apreciar una imagen SEM realizada por la empresa que comercializa el producto. GANG tiene aspecto de hilos posicionados de forma desordenada.

Además de las aplicaciones industriales que indicadas por la empresa comercializadora existen otra serie de aplicaciones, relacionadas con el sector del almacenamiento energético, que requieren tratamiento posteriores más complejos para adecuar las nanofibras de carbono.

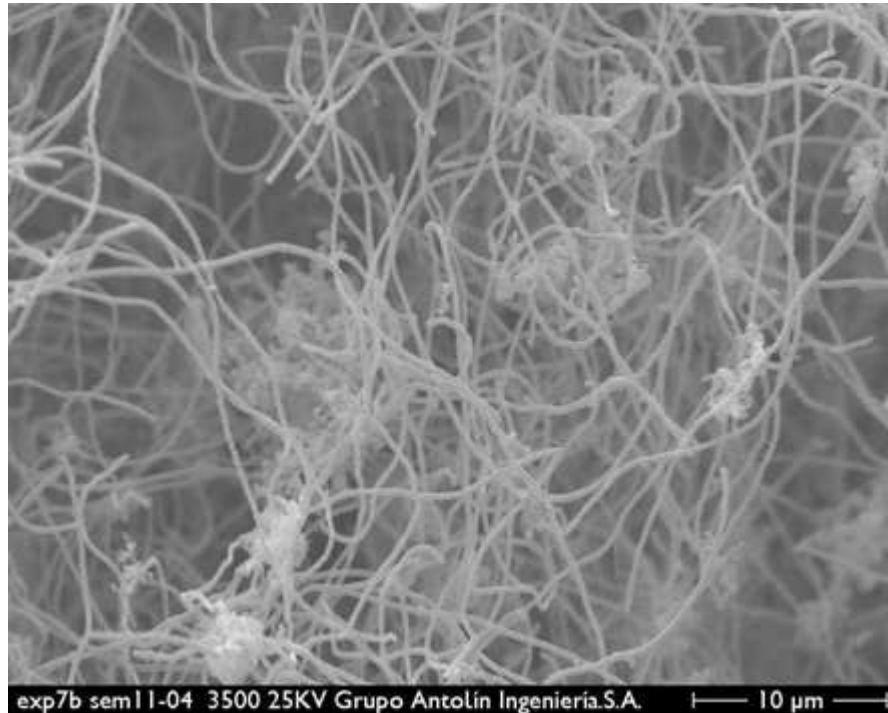


Fig. 12. Imagen SEM de nanofibras de carbono GANG. Imagen: Grupo Antolín.

Estas aplicaciones son:

- Aditivo para conferir conductividad eléctrica en materiales poliméricos.

Las nanofibras de carbono tienen la capacidad de establecer redes conductoras altamente eficaces a bajas concentraciones, en matrices poliméricas<sup>16</sup>. Además, las muestras fabricadas con matrices poliméricas cargadas con nanofibras de carbono presentan acabados superficiales de calidad superior a las muestras fabricadas con cargas conductoras alternativas, tales como las fibras de carbono convencionales, las fibras metálicas o el negro de humo. De esta forma, es posible fabricar piezas reciclables con capacidad de conducir o disipar cargas eléctricas, para aplicaciones tales como depósitos de combustible, piezas de plástico que deban cubrirse de pintura por el método electrostático, polímeros con capacidad de apantallamiento electromagnético, etc.

- Aditivo para mejorar las propiedades mecánicas de matrices poliméricas y problemas relacionados con el coeficiente de expansión térmica

Existe un gran mercado potencial para las nanofibras de carbono en el refuerzo de matrices poliméricas, como indica la gran variedad de aplicaciones de materiales compuestos poliméricos con refuerzo de fibra de vidrio. Ejemplos claros de estas aplicaciones se pueden ver en la mayoría de las aplicaciones de la industria del automóvil, las piezas de plástico son fabricadas con poliamida cargada con fibra de vidrio, como por ejemplo, partes del radiador, los conductos del aire acondicionado, etc. Una ventaja adicional de las nanofibras de carbono en este tipo de aplicaciones es su bajo coeficiente de expansión térmica, ya que en el caso de la fibra de vidrio su coeficiente de expansión térmica es superior a la del polímero matriz. Esta propiedad puede reducir problemas de alabeo, deformación y roturas de piezas asociadas a problemas de coeficiente de expansión térmica. Por lo tanto, el uso de las nanofibras de carbono es beneficioso para la fabricación de micropiezas de equipos de precisión.

- Utilización en dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía

La nueva generación de baterías de ión litio, recargables y de alta energía, están siendo objeto de una gran actividad investigadora en la actualidad. Estos sistemas de almacenamiento de energía requieren de un material para el ánodo que presente conductividad eléctrica, una superficie específica alta, y la capacidad para intercalar iones de litio fácilmente y de forma reversible. Las nanofibras de carbono son un candidato perfecto para esta aplicación<sup>17</sup>, siendo ésta la principal aplicación que está siendo desarrollada en Japón para este material, debido a su alta conductividad eléctrica, a su pequeño diámetro y a su estructura grafitica altamente ordenada.

Asimismo, las nanofibras de carbono también pueden ser utilizadas en el cátodo de las baterías para incrementar la conductividad eléctrica de los óxidos metálicos empleados.

En esta tesina intenta guiar las nanofibras de carbono hacia aplicaciones futuras ligadas al campo de la construcción.

Las aplicaciones de los materiales compuestos en la construcción suponen una parte muy significativa del mercado de los mismos, y dicha relevancia se considera que irá incrementándose en los próximos años. El mercado para el cemento mejorado es especialmente importante para las estructuras de alto coste, donde el



ciclo de vida del material es importante. Las nanofibras de carbono tienen ventajas particulares en este tipo de matrices, debido a que sus dimensiones le permiten su inclusión en el procesado del mismo, y debido a su alto grado de enmarañamiento y formación de agregados, los cuales pueden evitar la propagación de microgrietas. Otra de las propiedades que hacen atractivas las nanofibras de carbono en este mercado es su capacidad para impartir conductividad eléctrica a bajos niveles de carga y por sus propiedades anticorrosivas. Así, en Estados Unidos ha sido propuesta su utilización para sistemas de guiado en autopistas basados en cementos conductores<sup>18</sup>. La viabilidad de la utilización de las nanofibras de carbono para este tipo de aplicaciones requiere de avances en el proceso de fabricación de las mismas, de forma que puedan ser vendidas a precios sensiblemente inferiores a los actuales.

#### **4.4. Dosificaciones de la pasta de cemento con nanopartículas de $\text{TiO}_2$ y C**

La dosificación de la mezcla se escoge de manera que queden satisfechas las características exigidas en estado fresco y endurecido, de acuerdo con la revisión bibliográfica realizada.

#### **4.5. Dosificación nanopartículas $\text{TiO}_2$**

Tal y como se ha citado en el apartado 1.7.4, los estudios realizados hasta el momento en el que se han añadido nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  a elementos de base cemento, esta adición se ha hecho en porcentajes inferiores al 5%. Además, también se han publicado estudios que certifican que una adición superior al 2% en masa de nanopartículas no produce variaciones significativas en las propiedades de la pasta endurecida. Por tanto, teniendo en cuenta todos estos factores se decide añadir un 1% en peso de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Por tanto, un 1% en peso de cemento Portland, será sustituido por nano $\text{TiO}_2$ .

#### **4.6. Dosificación nanopartículas C**

De la misma manera que en el caso anterior y con el objetivo de poder comparar los resultados entre ambos tipos de nanopartículas, se determina la conveniencia de establecer una sustitución del 1% en peso del cemento Portland por nanofibras de carbono.

#### 4.7. Relación agua/cemento

La elaboración del mortero de calidad de cemento se realiza, en los diferentes países, por diversos procedimientos, aunque existen internacionalmente dos tendencias predominantes: la enunciada por la Internacional Organización for Standarization (ISO) y por la American Society for Testing and Materials (ASTM). También se emplean las metodologías de las normas Británicas y otras propias de algunos países que recogen aspectos de las dos primeras. A pesar de los esfuerzos realizados para establecer una metodología única actualmente la normativa ISO y ASTM son de referencia internacional.

En la tabla 14, se pueden ver las diferencias con respecto a la relación agua/cemento existentes en una y otra norma.

Por tanto, se decide escoger una relación agua/cemento de 0,5 para todos los casos, cumpliendo con lo establecido en la normativa ISO.

ASPECTOS	ISO	ASTM
Relación agua/ cemento	0.5 para todo tipo de cemento	0.485 Portland puro Variable para cementos mezclados con fluidez $110 \pm 5\%$
Granulometría de la arena	0.08 – 2.00 mm	0.15 – 0.6 mm
Compactación	Mecánica	Manual
Temperatura de Laboratorio	$20 \pm 2^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}$ ó $27.5^{\circ}\text{C}$ cámara húmeda $23 \pm 1.7^{\circ}\text{C}$
Moldes	Moldes prismáticos de 40 x 40 x 160 mm	Moldes cúbicos de 50 mm, se permite moldes de 40 x 40 x 160 mm por C 349 - 95

Tabla 14. Diferencias entre normas ISO y ASTM.

#### 4.8. Dosificación del superplastificante.

Un aspecto clave para el amasado de pastas de cemento con nanopartículas, es el uso de aditivos tales como plastificantes o superplastificantes.

La necesidad de una dosificación adecuada de superplastificantes surge debido a que las nanopartículas por su escala nanométrica y su elevada superficie específica tienden a agregarse, y por tanto, no resulta fácil que se distribuyan de forma uniforme y homogénea en la pasta de cemento.

El hecho es que la utilización de plastificantes actúa como lubricante y ayuda en gran medida a dispersar las nanopartículas de la forma deseada.

Se utiliza un superplastificante de marca Sika ViscoCrete 3425 que se suele emplear en la confección de hormigones con gran necesidad de reducción de agua y de excelente fluidez.

Tal y como consta en la hoja de especificaciones del producto:

El Sika® ViscoCrete®-3425 es un poderoso superplastificante que combina diferentes mecanismos de actuación.

Debido a la adsorción superficial y al efecto estérico, que separan las partículas de cemento, se consiguen las siguientes propiedades:

- Reducción muy importante de agua de amasado dando hormigones de alta densidad, altas resistencias y gran impermeabilidad.
- Excelente plasticidad, mejorando la fluidez, la colocación y la compactación.
- Bajo coste de energía en elementos prefabricados curados al vapor.
- Especialmente indicado para la preparación de hormigón autocompactante.
- Disminuye la retracción

Por tanto, al tratarse de un potente plastificante, surge la duda de la cantidad idónea necesaria para el amasado. Se amasa la pasta de cemento con dosificaciones de 0%, 0,5%, 1% y 2,5% en peso (fig.13). Se observa visualmente que pequeñas variaciones de medio punto en el porcentaje de adición provoca cambios importantes en la consistencia de la pasta de cemento. Debido a esto, se determina una dosificación óptima del 1%, ya que visualmente la pasta parece tener una consistencia y trabajabilidad adecuada.

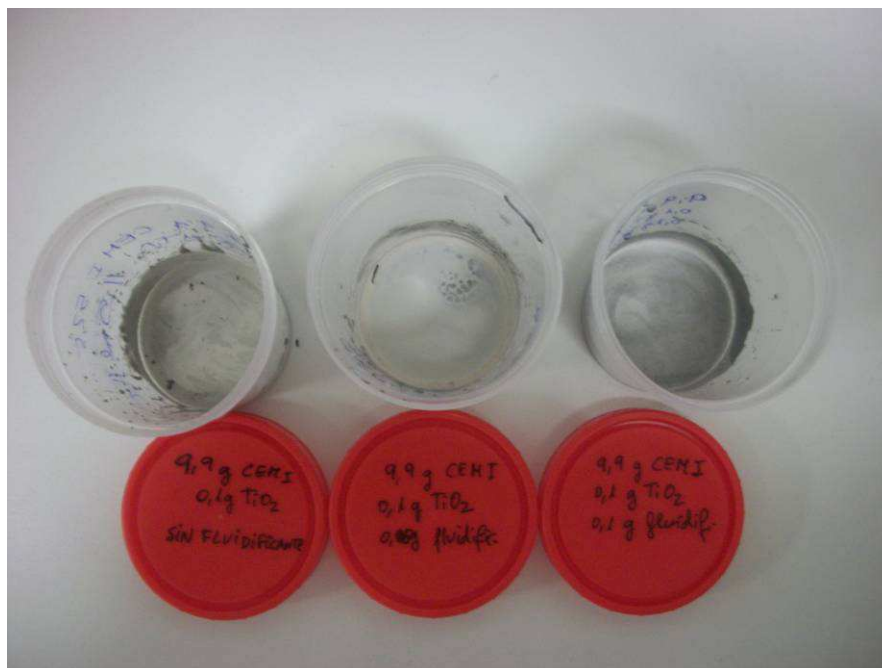


Fig. 13. Pasta de cemento con 0, 0,5 y 1% de superplastificante.

## 5. Procedimiento experimental de preparación de pastas de cemento.

### 5.1. Preparación de las muestras de pasta de cemento

En los siguientes apartados se describe el proceso de fabricación de pasta de cemento con adición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , nanohilos de carbono y superplastificante.

#### 5.1.1. Amasado

El amasado de la pasta de cemento se realiza en el Centre de Recerca en Nanoenginyeria (CrNE) de la UPC.

En la tabla 15, se muestran las dosificaciones utilizadas en este estudio y que se han detallado en los apartados anteriores.

Dosificación pasta de cemento		
Parámetro	Pasta con $\text{TiO}_2$	Pasta con C
a/c	0,5	0,5
Nanopartículas (% en peso)	1	1

Superplastificante (% en peso)	1	1
--------------------------------	---	---

Tabla 15. Resumen dosificación de la pasta de cemento con adición de nanopartículas.

El procedimiento de amasado es idéntico en la adición de los dos tipos de nanopartículas y consiste en el siguiente procedimiento:

1. Se mezcla el agua destilada con el superplastificante y las nanopartículas y se agita convenientemente hasta conseguir una mezcla homogénea.
2. Se añade el cemento portland debidamente dosificado al vaso de agua destilada con superplastificante y nanopartículas y se agita en una amasadora durante 3 minutos.

En total se amasan 100 g de material, teniendo en cuenta la mezcla completa (cemento, agua, superplastificante y nanopartículas) por tanto, como se trata de una cantidad pequeña no se puede utilizar una amasadora convencional. En este caso, se utiliza un equipo de ultrasonidos Fisher Scientific FB 15050 tal como el que se muestra en la figura 14.



Fig. 14. Dispositivo Ultrasonidos. Fiber Scientific FB 15050.

Una vez acabado el amasado se consigue una pasta de cemento con una buena trabajabilidad y por tanto, ya se está en condiciones para verter la pasta de cemento fresca en los moldes.

#### 5.1.2. Preparación de las probetas

Las probetas utilizadas tienen forma cilíndrica y sus dimensiones son: 4,5 cm de alto y una base redonda de 1 cm de diámetro (figura 15 y 16). El tamaño de las probetas es escogido de forma que sea posible realizar el ensayo de lixiviación.



Fig. 15. Molde utilizado en la fabricación de probetas pasta de cemento.



Fig. 16. Total probetas fabricadas.



Muestra T1 (vista de perfil)



Muestra T1 (vista en planta)



Muestra C1 (vista de perfil)



Muestra C1 (vista en planta)

Fig. 17. Probetas cilíndricas de Pasta de cemento con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  o C.

Tal y como se puede observar en la figura 17, en el caso de las probetas de pasta de cemento con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , las nanopartículas tienden a localizarse en la parte superior de las muestras. Tal distribución de las nanopartículas queda reflejada en la figura 18, donde se puede ver un corte longitudinal de la probeta cilíndrica y se puede comprobar que la distribución de nanopartículas aumenta de forma gradual desde la base hasta el techo. Del análisis de este hecho se pueden deducir las propiedades fotocatalíticas de la pasta de cemento con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .





Fig. 18. Corte longitudinal probetas con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (izquierda) y nanofibras de C (derecha).

En el caso de la pasta de cemento con nanofibras de carbono se observa una distribución prácticamente homogénea en las tres dimensiones de la probeta cilíndrica. Este aspecto es muy positivo y por eso se utiliza en la fabricación de composites o resinas compuestas que son materiales sintéticos que están mezclados heterogéneamente.

Estos componentes pueden ser de dos tipos: los de cohesión y los de refuerzo. Los componentes de cohesión envuelven y unen los componentes de refuerzo (o simplemente refuerzos) manteniendo la rigidez y la posición de éstos. Los refuerzos confieren unas propiedades físicas al conjunto tal que mejoran las propiedades de cohesión y rigidez. Así, esta combinación de materiales le da al compuesto unas propiedades mecánicas notablemente superiores a las de las materias primas de las que procede.

#### 5.1.3. Ensayo de lixiviación NEN 7345

A través de este ensayo se determinan las características de lixiviación de la pasta de cemento con la adición de nanopartículas.



Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y C adicionadas al cemento son insolubles en agua, debido a esto no se puede obtener una evaluación general del coeficiente de difusión que determine el grado de movilidad de las nanopartículas estudiadas. Pero si se puede seguir la norma y analizar los cambios cualitativos y cuantitativos que se dan en las muestras de pasta de cemento analizadas al estar en contacto con un líquido lixivante.

Para ello se analizan posteriormente todas las muestras de pasta de cemento con nanoadiciones mediante el uso de las técnicas IR y DRX y UV-VIS.

Existen diferentes test de lixiviación de materiales monolíticos, que evalúan el potencial y velocidad de lixiviación de matrices cementadas con cemento Pórtland a largo plazo. Uno de los más importantes es el test holandés Netherlands Tank Leaching Test NTLT (Barna, et. al., 1994), el cual ha sido adoptado en la normativa holandesa: Leaching Characteristics of Solid Hearthly and Building and Waste Materials (NEN 7345, marzo de 1995).

A partir de los tests de lixiviación monolíticos (sobre muestras no pulverizadas) se obtiene información sobre los mecanismos de lixiviación de residuos solidificados. El flujo acumulativo por unidad de superficie de cada contaminante se calcula y representa para cada intervalo de tiempo, permitiendo así, distinguir diferentes mecanismos de lixiviación.

El Test NEN 7345 consiste en utilizar materiales que superen los 40 mm, a continuación se los sumerge en un recipiente lleno de agua destilada que ha sido acidulada con ácido nítrico hasta pH 4. En tiempos de 0,25; 1; 2,25; 4; 9; 16; 36 y 64 días  $\pm 10\%$ , tiempos en los cuales se cambia el agua y se determina la concentración de los componentes de interés. En la figura 20 se muestran los recipientes donde se sumergieron los materiales monolíticos.

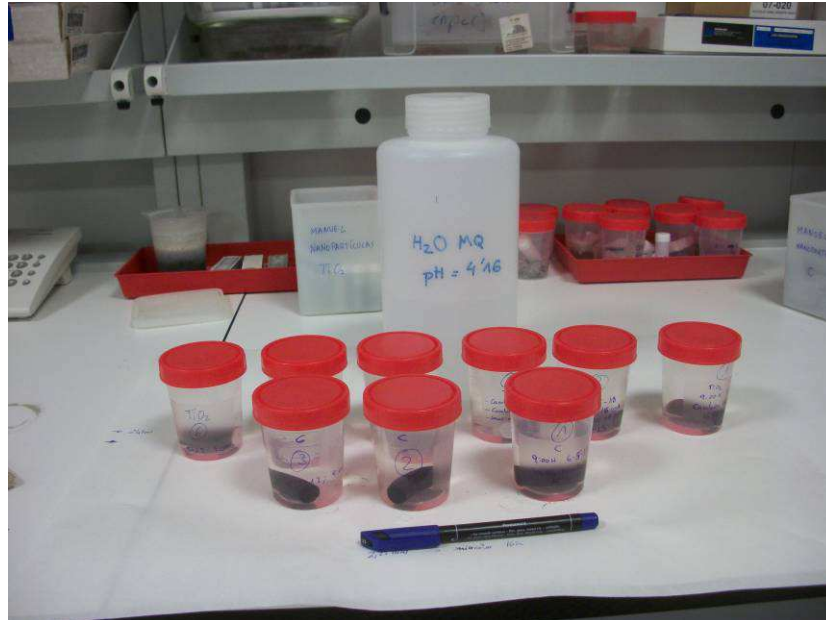


Fig. 19. Recipientes donde se lleva a cabo el ensayo de lixiviación NEN 7345.

Además de analizar el comportamiento de lixiviación de las muestras, también se estudiarán las variaciones, en el caso de que las haya, en la composición química de las muestras.

#### 5.1.4. Secado de las muestras para su análisis

El objetivo de esta práctica es conseguir una muestra de pasta de cemento con adición de nanopartículas apta para poder realizar un ensayo de espectrometría de Infrarojos (IR).

Es necesario el siguiente material:

- 1 Kitasatos.
- 1 Boquilla
- 1 Horquilla
- 1 Espátula
- Papel
- 1 Tubo de conexión a aparato de vacío
- 1 Aparato de vacío
- Acetona
- Etanol
- Isopropanol

Este procedimiento se le aplica a las muestras que han terminado el ensayo de lixiviación de acuerdo con los tiempos estipulados en la norma NEN 7345.

1. La muestra cilíndrica procedente del ensayo de lixiviación se parte en dos trozos. Uno de los trozos se conserva en isopropanol durante 10 días. Con el otro trozo de muestra se realiza el siguiente procedimiento.
2. Preparación de la muestra para realización de IR/SEM:
  - 2.1. Se tritura lo más finamente posible el trozo de cilindro escogido, con la ayuda de un mortero de ágata.
  - 2.2. Se monta un dispositivo de acuerdo con la figura 19:



Fig. 20. Dispositivo de vacío para preparación de muestra para posterior IR/DRX.

- 2.3. Se baja la compuerta.
- 2.4. Se añade la muestra en el vaso superior del dispositivo.
- 2.5. Se añade acetona durante 45 segundos. De este modo se consigue la paralización de las reacciones de hidratación que se puedan estar llevando a cabo.
- 2.6. Se hace el vacío (se gira la rueda hacia la izquierda).
- 2.7. Con el vacío hecho, se lava la muestra con etanol en 3 ocasiones.
- 2.8. Se vierte la muestra seca y congelada en un botecito.

### 5.1.5. Espectrometría de infrarojos

#### 5.1.5.1. Introducción teórica

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre 12800-10  $\text{cm}^{-1}$ . Tal región se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR): 12800-4000  $\text{cm}^{-1}$ , IR medio: 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  y IR lejano: 400-10  $\text{cm}^{-1}$ , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales, aunque desde la década de los 80 la utilización del NIR ha experimentado un innegable auge.

El NIR requiere una mínima o nula preparación de la muestra y ofrece un análisis cuantitativo sin consumir o destruir prácticamente la muestra. Con frecuencia se combina con un espectrofotómetro Visible-Ultravioleta y dispositivos de fibra óptica para análisis remoto, encontrando especial interés en control de procesos.

Por su parte el IR lejano requiere el uso de fuentes y materiales ópticos especiales. Es utilizado para el análisis de compuestos orgánicos, inorgánicos u organometálicos que contengan átomos pesados (masa atómica superior a 19) y proporciona información útil en estudios estructurales.

Por lo que respecta al IR medio, existen espectrofotómetros comerciales desde 1940, aunque los avances más significativos en la técnica se produjeron con el desarrollo de instrumentos que incorporan el método de transformada de Fourier (FT-IR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos. Hoy en día, casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistema de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo.

Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies son algunos ejemplos.

Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia le provoca a esta última algún tipo de alteración. En el caso que nos ocupa, la alteración producida en la materia guarda relación con cambios en el estado vibracional de las moléculas. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de ésta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como "huella dactilar" en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

De hecho, la espectroscopia IR junto a la espectrometría de masas y la resonancia magnética nuclear, forman la base del análisis orgánico cualitativo contemporáneo centrado en la identificación de la estructura molecular de compuestos y mezclas desconocidas. También es cada vez mayor relevancia del IR en el campo del análisis cuantitativo, en el que la estimación de contaminantes atmosféricos provenientes de los procesos industriales ocupa un lugar relevante.

El equipo de IR utilizado es de la marca Nicolet 6700 (FT-IR), mostrado en la figura 21.



Fig. 21. Equipo de Espectrometría por Infrarrojos (CrNE-UPC).

#### 5.1.5.2. Absorción de la radiación infrarroja y creación del espectro

Con el fin de sintetizar la utilidad del espectro y centrándonos en los aspectos básicos de esta técnica cabe decir que:

1. Un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.
2. Cuanto más fuertes o rígidos son los enlaces químicos mayores son las frecuencias observadas.
3. Las masas atómicas menores tienden a originar frecuencias mayores.

En resumen: los enlaces vibran al absorber la energía adecuada dando lugar a un espectro característico. Según la fortaleza de los enlaces y la masa de los átomos implicados será necesaria más o menos energía para que se produzca la absorción de la radiación. Además la simetría de la molécula y la de cada modo normal definen las absorciones activas, por lo que el espectro IR se convierte en una propiedad molecular específica del compuesto en cuestión.

#### 5.1.5.3. Preparación de la muestra sólida en pastillas

Una de las técnicas más populares es la formación de pastillas de KBr (también se han usado otros haluros de metales alcalinos). Las sales de haluros tienen la propiedad de flujo en frío (cold flow), por lo que, cuando se somete a la presión adecuada este material finamente pulverizado, sinteriza y forma una tableta transparente que se asemeja a un cristal.

Al usar esta técnica, se mezcla a fondo 1,5 mg de la muestra de la pasta de cemento finamente pulverizada, con aproximadamente 300 mg de polvo de KBr.

La mezcla se puede realizar en un mortero de ágata y su mano. Posteriormente se presiona la mezcla en un troquel especial entre 700 y 1000 kg/cm<sup>2</sup> (fig.22 y 23) hasta obtener una pastilla transparente (fig.24).

A continuación, el disco se coloca en la trayectoria del haz del instrumento para su examen espectroscópico. Los espectros obtenidos presentan a menudo bandas a 3450 y 1640 cm<sup>-1</sup> debidas a la humedad absorbida.

Se pueden utilizar dos pastillas de unos 13 mm de diámetro (fig. 22) colocadas en un soporte simple adecuado.



Fig. 22. Prensa para formación de muestras pastilla.



Fig. 23. Troquel donde se presiona la muestra pastilla

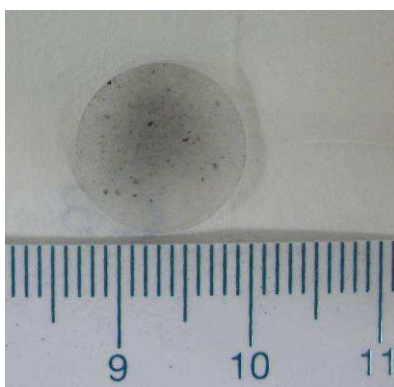


Fig. 24. Muestra en pastilla apta para realizar espectrometría por Infrarrojos.

Las muestras obtenidas se han nombrado C o T en función de si tienen adicionado nanoCarbono o nanoóxido de Titanio. Las muestras deben tener un peso de 1,5 mg siendo necesario realizar el pesado en una balanza de gran precisión. La nomenclatura y peso de las muestras se visualiza en la tabla 16.

Muestra C	Peso (mg)	Muestra TiO <sub>2</sub>	Peso (mg)
C1	1,8	T1	1,5
C2	1,6	T2	1,5
C3	1,5	T3	1,5
C4	1,5	T4	1,5
C5	1,5	T5	1,5
C6	1,5	T6	1,5
C7	1,5	T8	1,5

Tabla 16. Peso de las muestras analizadas por espectrometría por infrarrojos.

### 5.1.6. Difracción de Rayos X

#### 5.1.6.1. Introducción teórica

El fundamento de las técnicas de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina está presente en muchos sólidos tanto naturales como artificiales y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio.

Para la realización de las DRX se ha utilizado un Difractómetro de RX (ver fig. 25 y fig 26) en el CrNE (UPC), cuyas especificaciones se muestran a continuación:

- Equipo XRD: Bruker D8 Advance
- Geometría: Bragg-Brentano, theta-2theta.
- Haz Monocromático Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda$ = 1.5406 Angstrom).
- Condiciones de registro: 40kV, 40mA.
- Rango 2theta: 5°-60°
- Tamaño de paso 0.02°. Tiempo/step 1segundo.
- Detector ubi-direccional LynxEye



Fig. 25. Vista general Difractómetro de Rayos X. (CrNE-UPC).



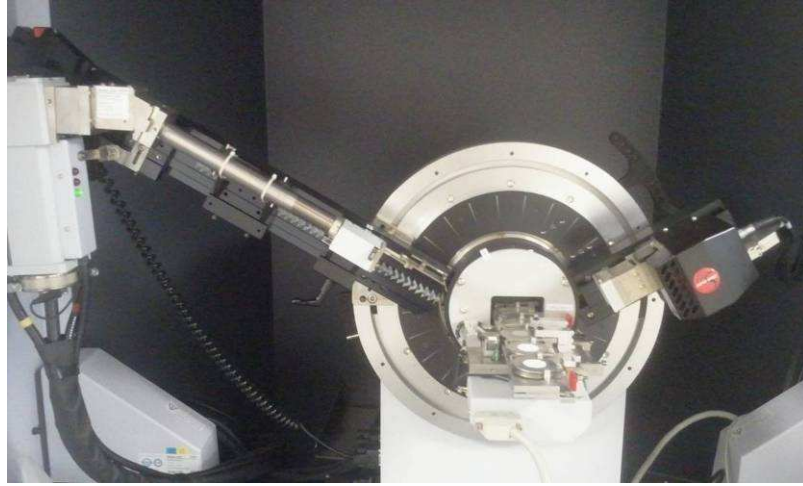


Fig. 26. Difractómetro de Rayos X.

#### 5.1.6.2. Método de polvo cristalino o método de polvo y muestra

Este método es la única técnica de difracción que se puede aplicar para determinar la composición de los elementos cristalinos en un material que no puede ser analizado a partir de un único cristal. Se basa en la utilización de una radiación monocromática y en la desorientación de los cristales que forman la mezcla, obteniéndose un espectro que refleja las distintas fases cristalinas que la componen y su orientación preferente. Dentro de esta técnica hay dos métodos: la cámara de polvo o difractómetro de polvo, este último es el que se ha utilizado con las muestras de pasta de cemento analizadas.

En el método del difractómetro de polvo se obtiene un registro gráfico de las señales que se producen en distintos detectores electrónicos de radiación las reflexiones. Y en este caso es más precisa la medida de las intensidades.

Como para aplicar este método debe existir la desorientación de los distintos cristales que forman la mezcla, ha de utilizarse la muestra en forma de polvo. Para ello, debe prepararse una moltura similar al tacto de la harina que se utilizará en el ensayo.

Esta moltura puede considerarse con un comportamiento isótropo ya que sus cristales están desorientados al azar, aunque cada uno de los elementos individuales que la componen conserve su particular anisotropía. Para favorecer la desorientación de los elementos cristalinos, se somete a la muestra a un movimiento de rotación sobre sí misma durante el ensayo.

La preparación de las muestras requiere un cierto cuidado para poder obtener los valores más representativos tanto de las posiciones angulares como de las intensidades. Para obtener un resultado satisfactorio debe obtenerse una muestra en la que el tamaño de los cristalitos sea lo suficientemente pequeño, más reducido que el que se precisa para otras técnicas, como la de IR. Este reducido tamaño nos aproxima bastante a la situación ideal, en la cual la orientación de los cristalitos es totalmente al azar.

La muestra debe permanecer casi inmóvil durante la irradiación por rayos X. Además, las reflexiones se producen preferentemente en los elementos más superficiales, el tiempo de registro es pequeño y además la muestra ha tenido que ser sometida a un proceso de alisamiento superficial para evitar irregularidades que impidan las condiciones de focalización que deben producirse. Estas condiciones favorecen la existencia de orientaciones preferenciales de los cristales que forman la muestra en la zona superficial. Para disminuir estos factores la única solución posible es reducir el tamaño de los cristales lo máximo posible.

#### **5.1.7. Espectrometría UV\_VIS**

##### **5.1.7.1. Introducción teórica**

La absorbancia está relacionada con la concentración de la sustancia,  $c$ , por la ley de Lambert-Beer, que se resume con la ecuación:  $A = \epsilon b c$ , donde  $c$  se expresa en mol/L,  $b$  es la longitud del camino óptico (anchura de la célula que contiene la disolución de la sustancia) y se expresa en cm, y  $\epsilon$  es la absorptividad molar, propiedad característica de cada sustancia correspondiente a la cantidad de radiación que absorbe a una longitud de onda determinada por unidad de concentración, siendo sus unidades  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . La absorbancia es una magnitud sin unidades.

Para poder aplicar la ley de Lambert-Beer es necesario seleccionar previamente una longitud de onda puesto que tanto  $A$  como  $\epsilon$  varían con ella. En el caso que nos ocupa se ha seleccionado un intervalo comprendido entre 600 y 200 nm.

Para ello se obtiene previamente el espectro de absorción de la sustancia, que consiste en una representación de los valores de absorbancia frente a la longitud de onda expresada en nanómetros (nm). Del espectro de absorción puede seleccionarse el valor de longitud de onda para el cual la absorbancia es máxima.

Para la realización de la práctica se utilizará un **UV-visible-NIR Shimadzu** modelo 3600 (fig .27) equipado con un software UV-Probe para hacer análisis fotométrico

de materiales líquidos o sólidos en el rango de **185 a 3300 nm**. Además, el aparato dispone de un accesorio denominado "esfera integradora" (Modelo ISR-3100) para realización de medidas de reflectancia difusa o especular y medidas de transmisión de muestras líquidas o sólidas.



Fig. 27. Espectrómetro UV-visible\_NIR Shimadzu.

En este estudio se realiza el análisis UV\_ViS en 10 muestras de líquido lixiviado procedente del ensayo de lixiviación realizado a las muestras de pasta de cemento con adiciones de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y Carbono.

En la fig.28 se puede observar un esquema general de funcionamiento del análisis UV\_VIS sobre una muestra líquida depositada en una cubeta.

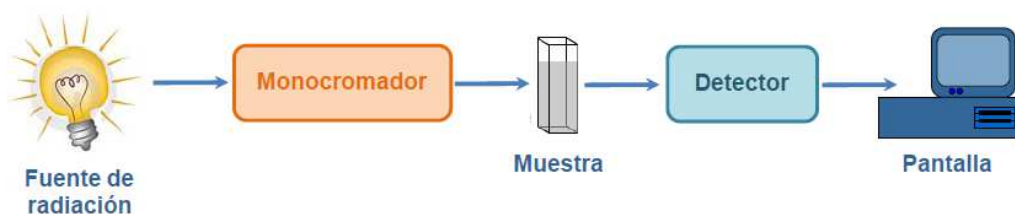


Fig. 28. Esquema funcionamiento análisis UV\_VIS.

#### 5.1.7.2. Espectro

Como resultado del análisis se obtiene un espectro como el de la figura 29, en el que se representa la Absorbancia vs Longitud de onda (nm).

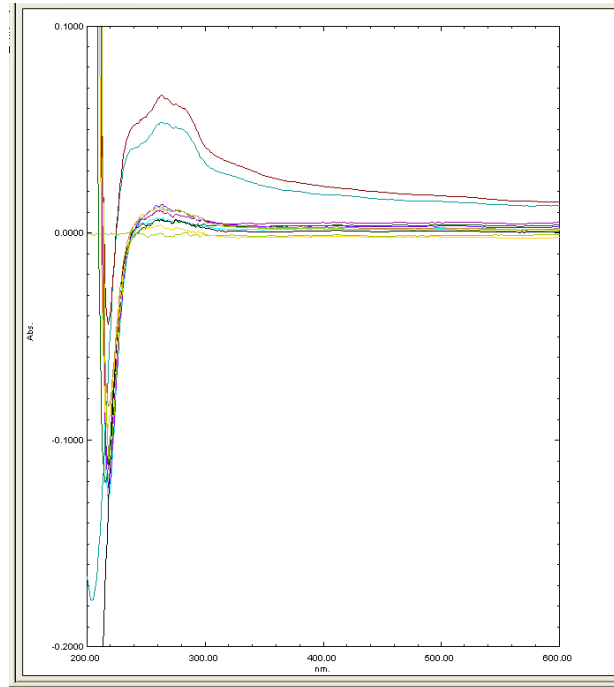


Fig. 29. Espectro UV\_VIS.

## 6. Resultados

En este apartado se muestran los resultados de todos los ensayos de laboratorio realizados a las muestras de pasta de cemento con adiciones de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  o Carbono.

### 6.1. Resultados espectrometría infrarojos

Las muestras de pasta de cemento con adición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , se han denominado con la letra T seguida del número de la muestra en función del tiempo marcado por el ensayo de lixiviación, de acuerdo con el siguiente criterio:

n	Tiempo (días)	Nanopartícula	Nomenclatura
0	0	ninguna	P0
1	0,25	$\text{TiO}_2$	T1
2	1	$\text{TiO}_2$	T2
3	2,25	$\text{TiO}_2$	T3
4	4	$\text{TiO}_2$	T4
5	9	$\text{TiO}_2$	T5
6	16	$\text{TiO}_2$	T6*

7	36	TiO <sub>2</sub>	T7*
8	64	TiO <sub>2</sub>	T8*
1	0	C	C1
2	0,25	C	C2
3	1	C	C3
4	2,25	C	C4
5	4	C	C5
6	9	C	C6*
7	16	C	C7*
8	36	C	C8*

Tabla 17. Nomenclatura utilizada para cada muestra.

(\*): No se han podido tener en cuenta en los resultados de DRX ya que la fase experimental supera los plazos de entrega indicados por la UPC.

#### 6.1.1. Resultados del análisis por espectrometría infrarrojos muestras con TiO<sub>2</sub>

##### 6.1.1.1. Espectro IR pasta de cemento sin adición de nanopartículas

En la figura 30 se muestra el espectro IR de un cemento portland hidratado sin ningún tipo de adición. Se observan unas bandas características que se caracterizarán al compararlas con los picos de los espectros IR de pasta de cemento con adiciones de nanopartículas.

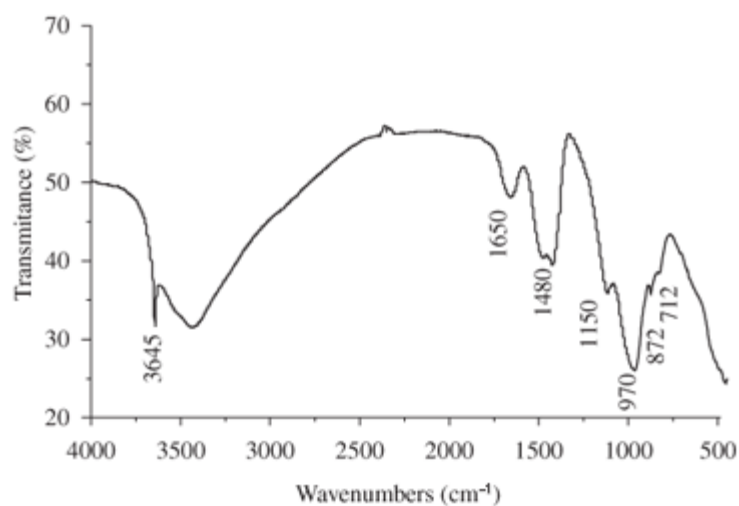


Fig. 30. Espectro IR de una pasta de cemento común.

En el espectro pueden verse las bandas hacia 3645 cm<sup>-1</sup> debidas al hidróxido cálcico y una banda ancha situada hacia 3400 cm<sup>-1</sup> debida al gel C-S-H. A

frecuencias menores el espectro presenta bandas debidas a grupos  $\text{SO}_4$  hacia  $1150 \text{ cm}^{-1}$  y debidas a los enlaces  $\text{Si-O}$  en  $970 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 6.1.1.2. Espectro IR pasta de cemento con nanopartículas $\text{nanoTiO}_2$

En figura 31 se pueden observar los espectros IR de las diferentes muestras de pasta de cemento con adiciones de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Esta figura está elaborada por el autor de la tesina, a partir de los resultados facilitados por el espectrómetro IR.

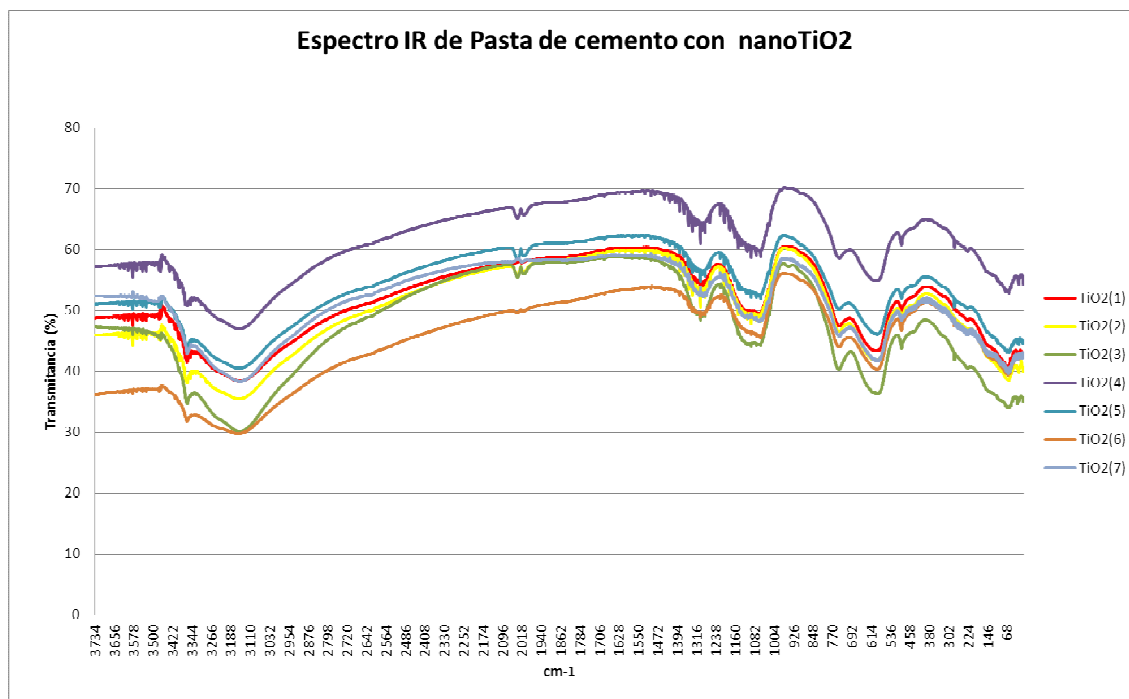


Fig. 31. Espectro IR de la pasta de cemento con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Se trata de un gráfico en cuyo eje de ordenadas se representa la transmitancia (%), es decir la cantidad de energía que atraviesa la muestra de pasta de cemento y en abcisas se representan los números de onda en  $\text{cm}^{-1}$ .

El pico que se observa en la región comprendida entre los  $3100 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  es causado por el estiramiento simétrico y asimétrico del grupo  $\text{OH}$  de las moléculas de agua pertenecientes a los compuestos hidratados, fundamentalmente gel  $\text{C-S-H}$ . La banda situada en los  $1650 \text{ cm}^{-1}$  es el modo de deformación  $\text{H-O-H}$  del agua absorbida por el cemento.

Las bandas de 1480, 872 y 712  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuyen con carácter general a grupos  $\text{CO}_3^{2-}$ . La existencia de  $\text{CaCO}_3$  se atribuye al  $\text{CO}_2$  atmosférico absorbido durante la hidratación de la muestra de cemento.

La principal característica de las muestras hidratadas es el desplazamiento del pico correspondiente al enlace Si-O que se desplaza desde 925  $\text{cm}^{-1}$  en el cemento anhidro a 970  $\text{cm}^{-1}$  en el hidratado.

Por tanto, de acuerdo con las ideas generales citadas en los apartados anteriores y analizando atentamente el resultado obtenido al cotejar con el programa OMNIC las 7 muestras de pasta de cemento con adiciones de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (ver fig. 25), que las bandas correspondientes a los picos indicados se corresponden con los siguientes compuestos del cemento portland hidratado:

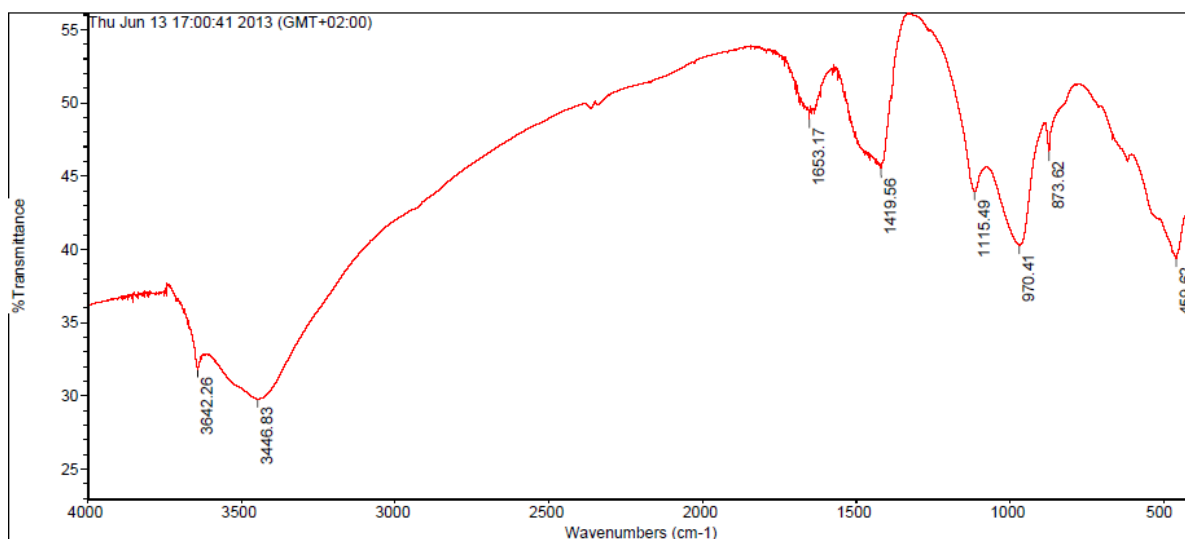


Fig. 32. Resultados de las bandas de frecuencia de la pasta de cemento con nanoTiO2 facilitadas por OMNIC.

Los picos representados en el espectro IR de la figura 32 correspondientes a las muestras de pasta de cemento con adiciones de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y se interpretan tal como figura en la tabla 18.

Número onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Transmitancia (%)	Compuestos formados
3642	31,8	Portlandita
3446	29,7	Tobermortita (gel C-S-H)
1653	48,8	Deformación grupo H-O-H
1419	45,5	Carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

1115	43,9	Sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
970	40,2	Estiramiento Si-O
873	46,6	Carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ )
459	39,4	Grupos Ca

Tabla 18. Interpretación de los picos de obtenidos con OMNIC.

Una vez analizados los datos se debe estudiar la variación cualitativa de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en las diferentes muestras de pasta de cemento sometidas a un ensayo de lixiviación monolítico de acuerdo con la norma NEN 7345. Es decir, es necesario saber que le sucede a la concentración de nano $\text{TiO}_2$  al estar en contacto a diferentes tiempos con un líquido lixivante ácido ( $\text{pH}=4$ ).

Sorprende a simple vista en el gráfico de la figura 31 que no se detecte ni rastro de  $\text{TiO}_2$ , y por ese motivo se chequea el espectrómetro con OMNIC y certifica la evidencia de los resultados.

Las bandas correspondientes al polimorfo Anatasa- $\text{TiO}_2$  son corresponden generalmente a los números de onda: 149, 397, 515 y 634 y no se detecta ningún pico en esas frecuencias.

Se hace lo propio con el polimorfo Rutilo- $\text{TiO}_2$  de acuerdo con la composición indicada en la tabla de Propiedades  $\text{TiO}_2$  P25 DEGUSSA, y no se detecta ningún pico en el número de onda 445 propio de este polimorfo.

Por tanto, a vista de los resultados **la espectrometría IR no ha detectado las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que se han adicionado al cemento portland.**

Con el fin de no extraer conclusiones erróneas, se decide realizar un ensayo IR a una muestra de nano $\text{TiO}_2$ , para comprobar que la espectrometría no detecta este tipo de sustancia.



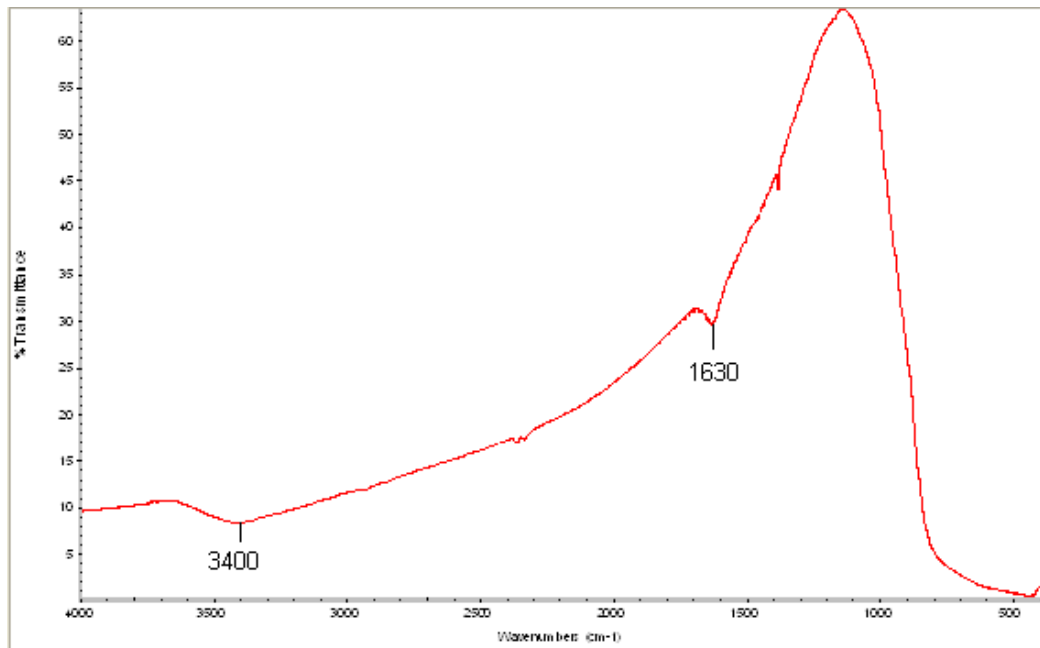


Fig. 33. Espectro IR nanopartículas TiO<sub>2</sub> DEGUSSA P25.

En la figura 33 se muestra el espectro de infrarrojo de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> comercializadas con el nombre Degussa P-25, perfectamente bien conservadas. El espectro muestra señales que aparecen alrededor de los 3400 y 1630 cm<sup>-1</sup> las cuales son atribuidas a tensiones vibracionales de grupos -OH y a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida en la superficie del TiO<sub>2</sub>.

No se detecta ninguna banda en la región de baja frecuencia del espectro de infrarrojo situada en el intervalo de 650- 450 cm<sup>-1</sup> característica de enlaces Ti-O-Ti

De acuerdo con los resultados anteriores no se detecta ninguna banda típica de los polimorfos de anatasa o rutilo. Por tanto, se puede afirmar que **la espectrometría IR realizada no detecta las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**. De la misma forma no se detecta ningún cambio relacionado con el tiempo de exposición al líquido lixiviante (NEN 7345).

#### 6.1.1.3. Espectro IR pasta de cemento con nanopartículas nanoC

En el gráfico de la fig. 34, se pueden observar los diferentes espectros IR de las diferentes muestras de pasta de cemento con adiciones de nanopartículas de C.

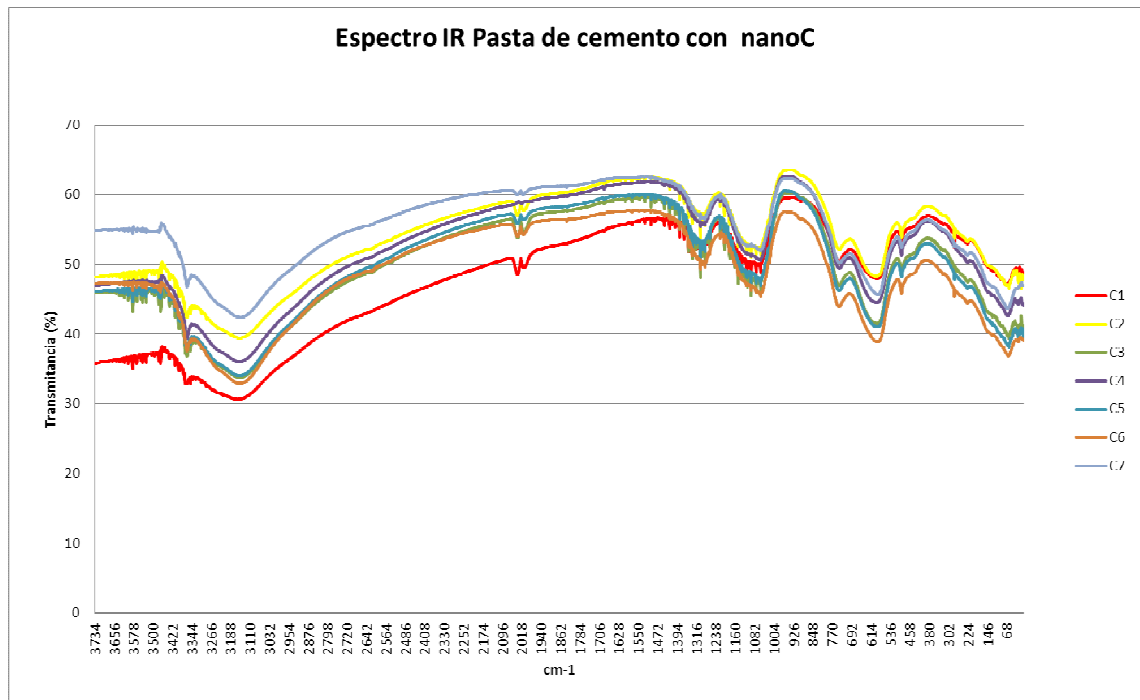


Fig. 34. Espectro IR de la pasta de cemento con nanopartículas de C.

De nuevo se intenta estudiar la evolución cualitativa de la composición de la pasta de cemento respecto a la presencia de nanopartículas de Carbono.

Tal y como se puede ver, el gráfico de la figura 32 es muy parecido al gráfico de pasta de cemento con adiciones de nanoTiO<sub>2</sub>, y a la vez muy parecido al espectro de pasta de cemento. Se chequea el espectro de todas las muestras con OMNIC obteniéndose los siguientes resultados:

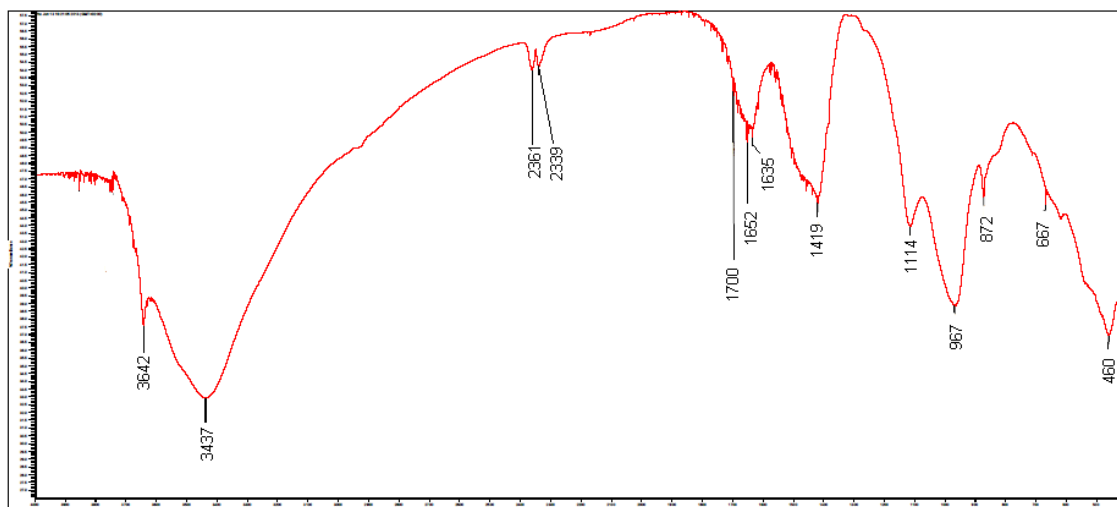


Fig. 35. Resultados de las bandas de frecuencia de la pasta de cemento con nanoC facilitadas por OMNIC.

Los picos representados en el espectro IR de la figura 35 correspondientes a las muestras de pasta de cemento con adiciones de nanofibras de C, se interpretan tal como figura en la tabla 19.

Número onda (cm <sup>-1</sup> )	Transmitancia (%)	Compuestos formados
3642	37,6	Portlandita
3437	32,9	Tobermortita (gel C-S-H)
1635-1700	49,6-52,6	Deformación grupo H-O-H/
1419	45,4	Carbonatos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
1114	43,9	Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
967	38,8	Estiramiento Si-O
872	45,5	Estiramiento Si-O
460	36,9	Estiramiento Si-O

Tabla 19. Interpretación de los picos de obtenidos con OMNIC.

Las bandas correspondientes a las longitudes de onda de 2361 y 2339 cm<sup>-1</sup>, quedan reflejadas en mayor o menor medida en todos los espectros IR realizados, y se corresponden con el CO<sub>2</sub> atmosférico.

Al no detectarse ninguna banda de frecuencia que corresponda al nanoCarbono, y de forma análoga al caso anterior, se realiza una espectrometría por IR a una muestra pura de nanoCarbono (fig.36). Cabe destacar que se obtiene idéntico

resultado que en el caso anterior y por tanto, no se detecta ninguna banda que se corresponda con algún polimorfo del carbono. El espectro IR de una muestra de nanocarbón puro presenta el siguiente espectro:

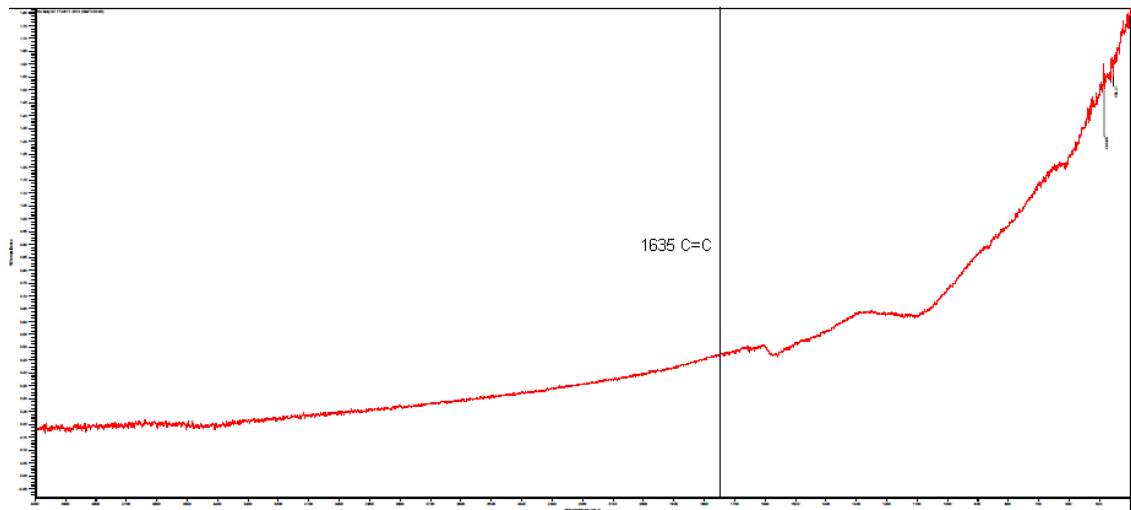


Fig. 36. Espectro IR nanopartículas de Carbono GANG.

Como se puede conservar no se detecta ninguna banda en  $1635\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de los enlaces  $\text{C}=\text{C}$ , por tanto, se puede concluir que igual que en el caso de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , **la espectrometría IR no resulta de interés en la detección de las nanopartículas de C que se han adicionado al cemento portland.** De la misma forma no se detecta ningún cambio relacionado con el tiempo de exposición al líquido lixiviante (NEN 7345).

## 6.2. Resultados Difracción de Rayos X

### 6.2.1. Resultados DRX muestras con $\text{TiO}_2$

#### 6.2.1.1. DRX nano $\text{TiO}_2$ Degussa P25

En la fig. 37 se pueden observar las líneas de difracción resultantes de la difracción de rayos X de  $\text{TiO}_2$  utilizado en este estudio.

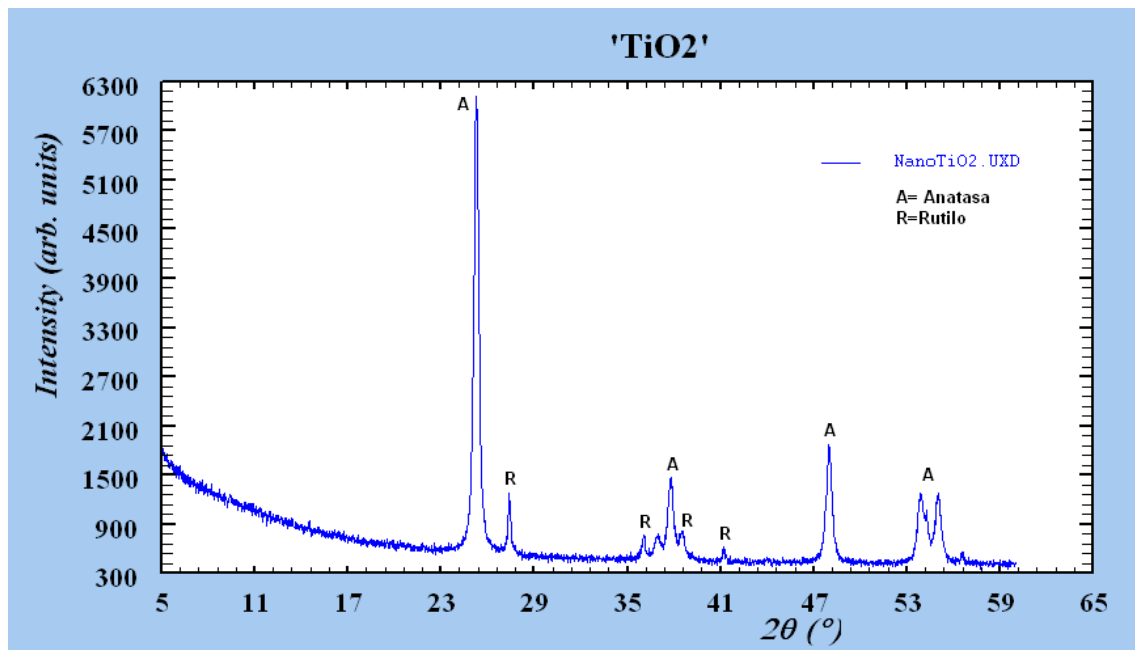


Fig. 37. Espectro DRX de una muestra de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> DEGUSSA P25.

El óxido de titanio comercial presenta una mezcla de fases cristalinas, una minoritaria perteneciente a la fase rutilo ( $2\theta = 27^\circ, 36^\circ, 39^\circ$  y  $41^\circ$ ) y otra mayoritaria que exhibe líneas de difracción en  $2\theta = 25^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 54^\circ$  y  $55^\circ$ , que caracterizan la fase anatasa.

#### 6.2.1.2. DRX de las pastas de cemento con adición de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

En la fig. 38 se pueden observar las líneas de difracción resultantes de la difracción de rayos X de las pastas de cemento Portland con adiciones de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

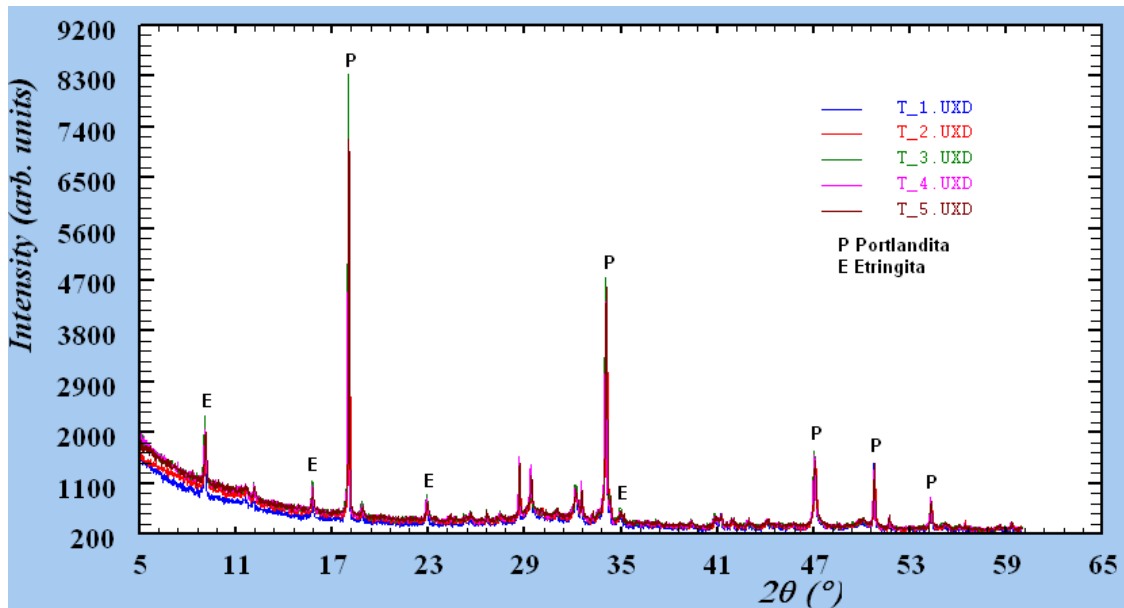


Fig. 38. DRX pasta de cemento con adiciones de  $\text{TiO}_2$ .

Tal y como se puede observar se detectan líneas en  $2\theta = 34^\circ$ ;  $18^\circ$ ;  $47,1^\circ$ ;  $50,8^\circ$ ;  $28,6^\circ$  y  $54,3^\circ$ , correspondientes a la portlandita y líneas en  $2\theta = 9^\circ$ ;  $15,7^\circ$ ;  $22,9^\circ$ ;  $35^\circ$ , correspondientes a la etringita.

En el difractograma no se detectan ninguna de las líneas que se correspondan con las fases anatasa o rutilo, propias del nanotitanio comercial. Y no se detecta ningún cambio relacionado con el tiempo de exposición al líquido lixiviante (NEN 7345).

## 6.2.2. Resultados DRX muestras con C

### 6.2.2.1. DRX de las nanofibras de carbono GANG

En la fig.36 se pueden observar las bandas resultantes de la difracción de rayos X de las nanofibras de carbono utilizadas en este estudio. El grupo Antolín fabricante de GANG asegura un grado de grafitización medio de 70%. Se entiende por grado de grafitización la transición de material carbonáceo no metamorfozado o de bajo grado a grafito.

Con el ensayo de DRX se corrobora que la composición principal de las nanofibras de carbono son cristales de tipo grafito.

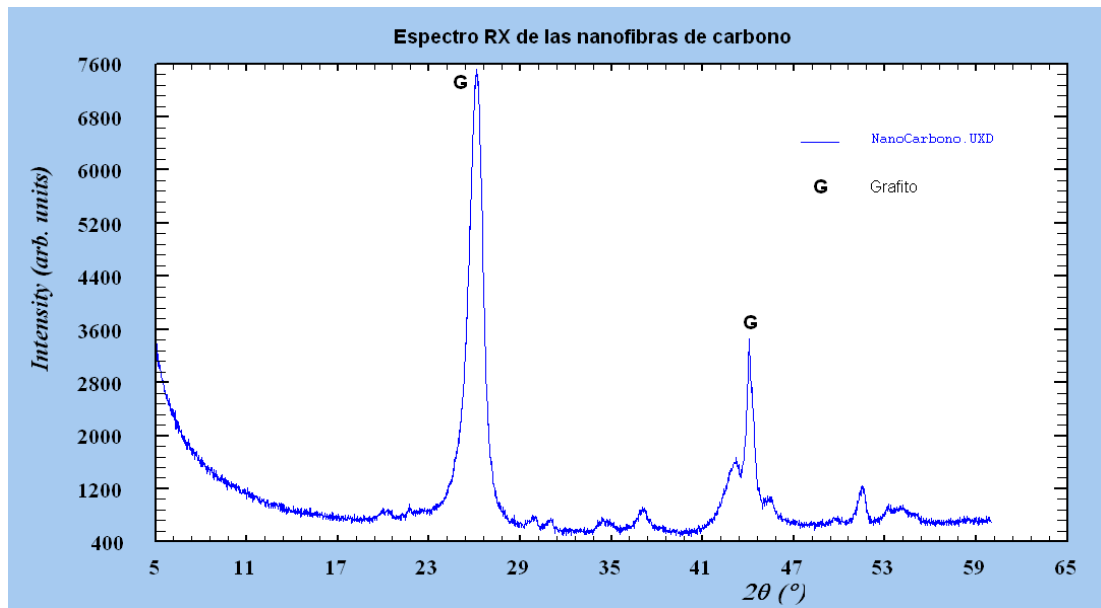


Fig. 39. DRX nanofibras de Carbono GANG.

Tal y como era de esperar, la figura 39 se corresponde con un espectro típico de grafito con bandas en  $2\theta = 26^\circ$  y  $49^\circ$ .

#### 6.2.2.2. DRX de las pastas de cemento con adición de nanopartículas de carbono.

En la fig. 40 se pueden observar las líneas resultantes de la difracción de rayos X de la pasta de cemento Portland con adiciones de nanopartículas de carbono.

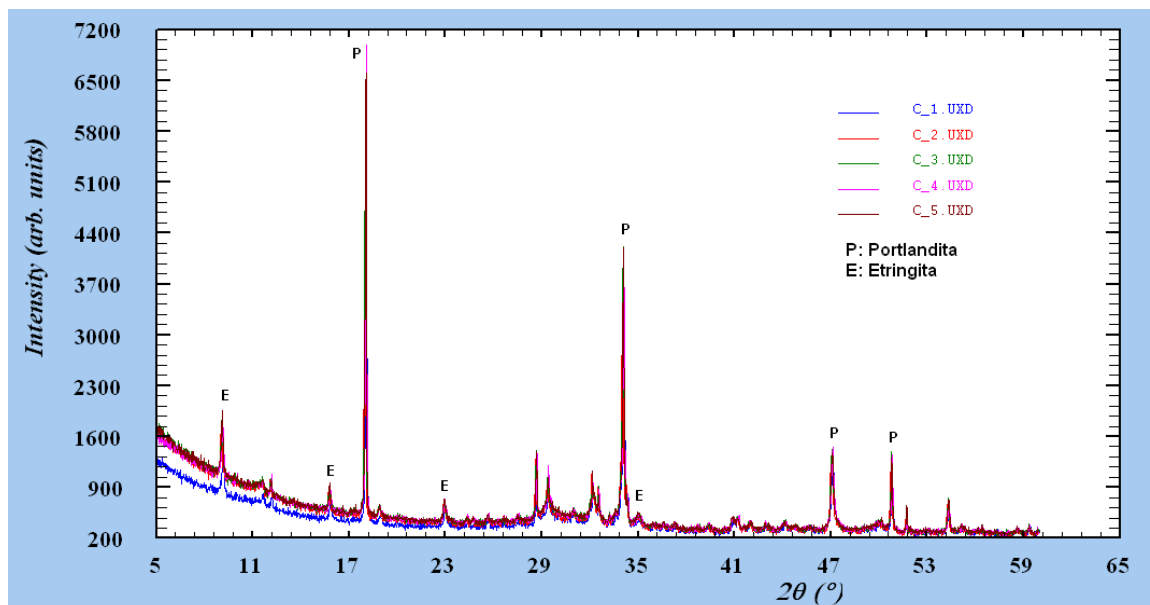


Fig. 40. DRX pasta de cemento con adiciones de nanofibras carbono.

Tal y como se puede observar se detectan, de la misma forma que en las otras pastas de cemento analizadas líneas en  $2\theta = 34^\circ$ ;  $18^\circ$ ;  $47,1^\circ$ ;  $50,8^\circ$ ;  $28,6^\circ$  y  $54,3^\circ$ , correspondientes a la portlandita y en  $2\theta=9^\circ$ ;  $15,7^\circ$ ;  $22,9^\circ$ ;  $35^\circ$ , correspondientes a la etringita.

En los difractogramas no se detecta en ninguna de las pastas de cemento las líneas que se correspondan con la fase grafito, propia del nanocarbono comercial. Y no se detecta ningún cambio relacionado con el tiempo de exposición al líquido lixiviante (NEN 7345).

### **6.3. Resultados UV\_VIS**

#### **6.3.1. Resultados UV\_VIS líquido lixiviado procedente de pastas de cemento con adiciones de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ .**

En la figura 41 se observa el resultado del espectro obtenido del análisis de los líquidos lixiviados de la pasta de cemento con nanopartículas de óxido de titanio. En el intervalo comprendido entre 300 y 240 nm, se aprecia una mayor absorbancia en las muestras de líquido que se corresponden con 7 días. Este hecho puede explicar el hecho que en los primeros 7 días es cuando se produce un mayor lixiviado de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Los espectros del lixiviado a 20 días prácticamente son idénticos en las 3 muestras. Además, se observa que la intensidad debida a la señal de óxidos de titanio es menor en estas muestras.



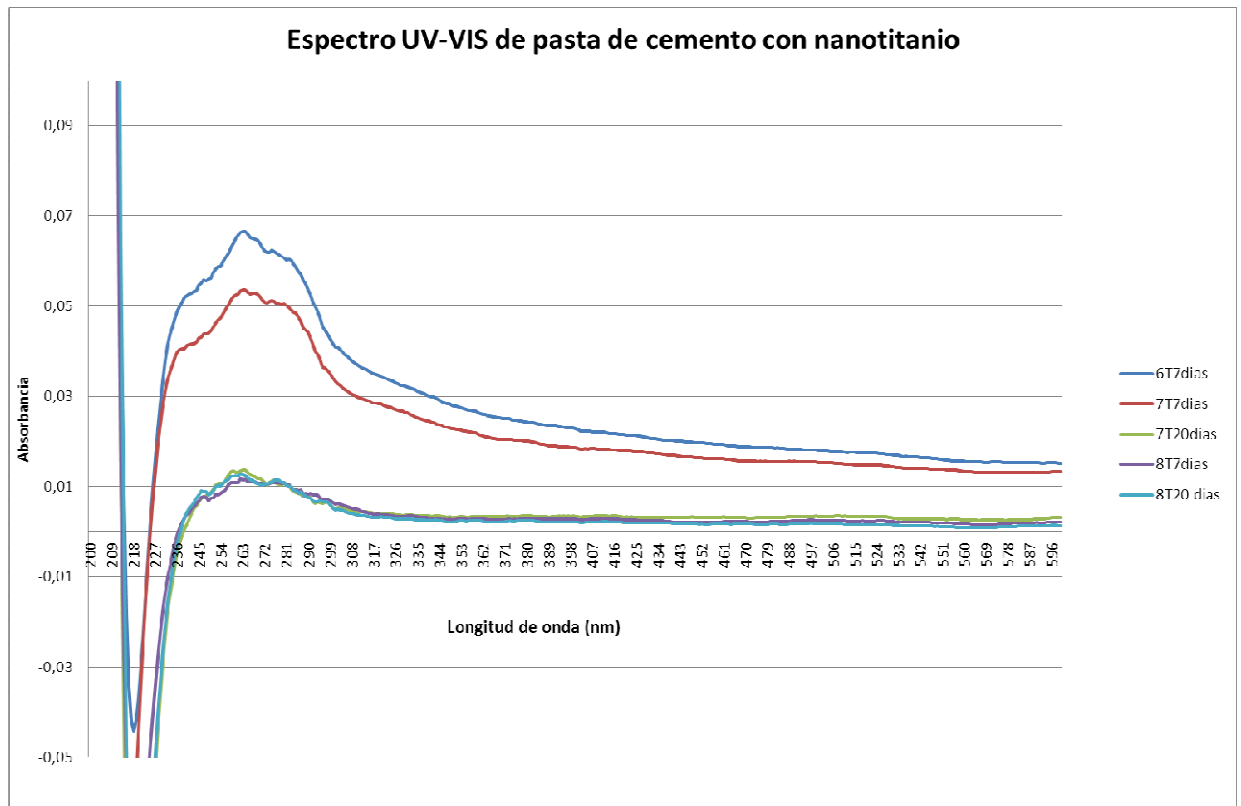


Fig. 41. Espectro UV\_VIS del lixiviado de pasta de cemento con nanoTiO<sub>2</sub>.

### 6.3.2. Resultados UV\_VIS líquido lixiviado procedente de pastas de cemento con adiciones de nanopartículas de C.

En la figura 42, se puede observar un valor de absorbancia muy similar en todas las muestras. Se comprueba además que el valor de intensidad de la banda detectada es relativamente baja, lo que podría indicar un bajo lixiviado de las nanofibras de carbono independientemente del tiempo de lixiviado. Dada la naturaleza de estas partículas forma de nanofibras, con tamaños en una dirección podría justificarse.

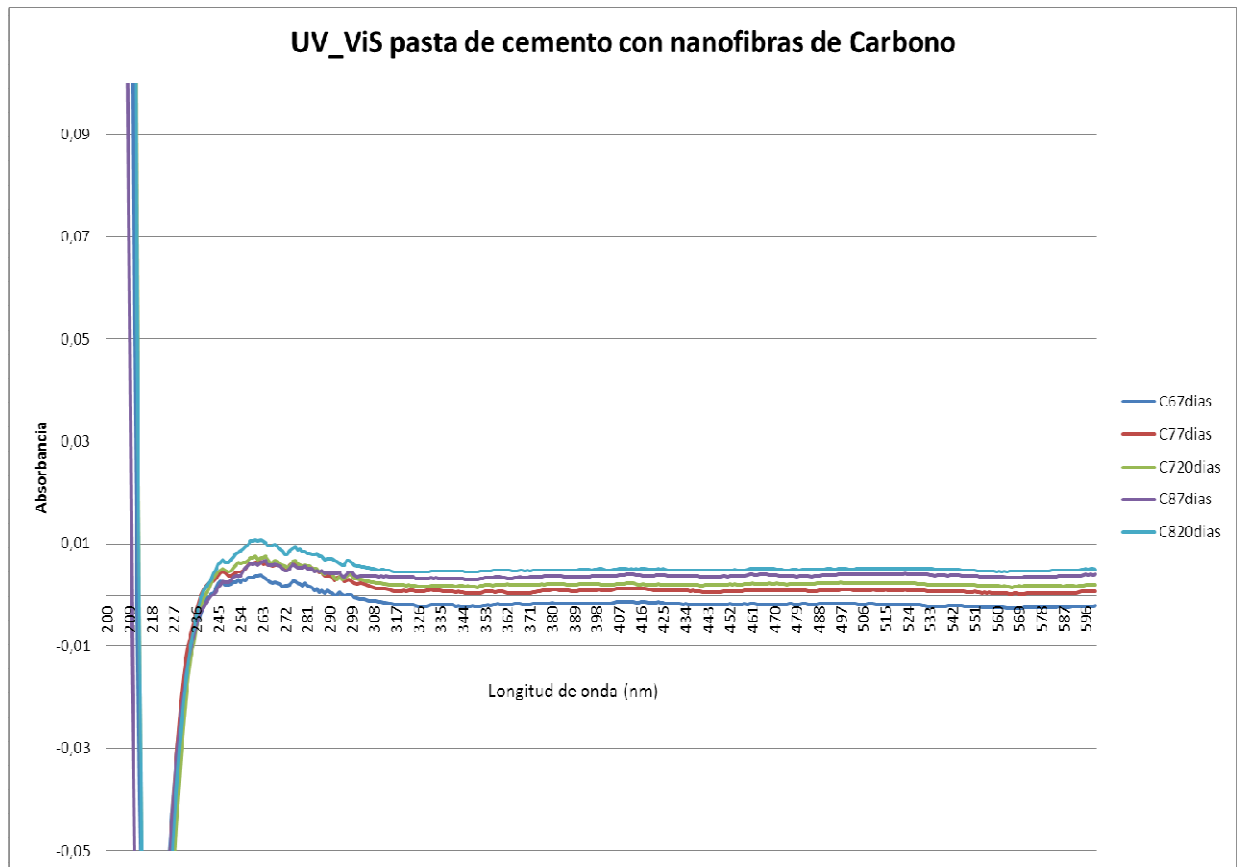


Fig. 42. Espectro UV\_VIS del lixiviado de pasta de cemento con nanocarbono.

En la figura 42, se puede observar una absorbancia muy similar en todas las muestras siendo difícil con estos resultados extraer conclusiones sobre el comportamiento de lixiviación de las nanopartículas de Carbono.

## 7. Nanoresiduos

Nanoresiduos es el término que se refiere a los residuos que contienen materiales con dimensiones nanométricas, como las nanopartículas de dióxido de titanio, que son ingredientes de ciertos productos cosméticos, o las nanopartículas de Carbono utilizadas en multitud de aplicaciones industriales

Hay dos formas importantes en que los nanomateriales, a diferencia de los materiales a granel, podrían suponer un aumento de las amenazas al medio ambiente. En primer lugar, los materiales a menudo se comportan de manera diferente en nanoforma con respecto a cómo se comportarían de forma masiva. Por ejemplo, la mayor superficie de los nanomateriales significa que es probable que

sea más reactivo con las sustancias con las que entran en contacto. En segundo lugar, pueden actuar como portadores de otros contaminantes, ayudando a que se dispersen en el ambiente.

En este estudio no se ha podido añadir nanoresiduos a la pasta de cemento Portland tal y como estaba previsto inicialmente debido a la dificultad de encontrar un proceso industrial en el que su responsable certifique la existencia de este tipo de partículas como resultado de su actividad económica.

A día de hoy resulta muy complicado encontrar estadísticas de volúmenes nanoresiduos. Las estimaciones sólo pueden hacerse sobre la base de los volúmenes de producción de nanomateriales y los nanoproducidos.

Por tanto, sería recomendable que las empresas de fabricación de nanoproducidos deben cumplimentar las hojas de datos que detallan los volúmenes de nanoresiduos que prevén que se generarán a partir de la nanoproducidos.

Además, el estudio sostiene que si los gobiernos no toman un enfoque proactivo hacia el desarrollo de una estrategia de residuos de los nanomateriales, su uso puede conducir a consecuencias no deseadas a largo plazo.

Con los ensayos que se han realizado en esta tesina cabe destacar que debido a su tamaño son difíciles de detectar con los medios técnicos utilizados habitualmente y por tanto, debe tenerse en cuenta para futuras líneas de investigación, el intentar encontrar técnicas capaces de detectar de forma cualitativa o cuantitativa la existencia en el ambiente de las nanopartículas.

## **8. Conclusiones**

Tras la revisión del estado actual de la temática propuesta así como del trabajo experimental realizado, se han llegado a las siguientes conclusiones:

- El uso de nanomateriales aumenta año tras año y la previsión es que siga creciendo. Por tanto, es razonable pensar que como subproductos de la nanotecnología se generen nanoresiduos, que de no estar bien detectados y controlados pueden afectar negativamente la salud humana y a los ecosistemas.
- Una posible valorización de los nanoresiduos es la adición de algunos tipos concretos a la pasta o al mortero de cemento Portland, ya que en

proporciones adecuadas, las nanopartículas generan en elementos de base cemento propiedades beneficiosas.

- El hecho de añadir nanopartículas a elementos de base cemento tiene un beneficio claro en la temática de la durabilidad ya que proporciona una estructura más densa y homogénea impidiendo que los agentes externos agresivos se introduzcan en el interior del mortero y/o hormigón y lo erosionen.
- Las nanopartículas de carácter puzolánico mejoran las resistencias finales y la porosidad. La nanosílice es la partícula con la que se obtienen mejores resultados. Los principales cambios que generan en la microestructura de la pasta de cemento es la reducción de grandes cristales de portlandita o etringita en beneficio de la creación de gel C-S-H mucho más resistente. En el caso de morteros se produce una mejora en la zona interfacial de transición entre la pasta y el árido.
- La adición de nanopartículas provoca el relleno de los huecos entre granos dando lugar a una microestructura más resistente y con menor cantidad de agua libre.
- En el caso de la adición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  a pastas de cemento y mortero, se producen beneficios ambientales, tales como la reducción de contaminantes  $\text{NO}_x$ . Las probetas fabricadas en la elaboración de esta tesina, certifican que se suele acumular una mayor concentración de nanotitanio en el techo de la probeta, entendiéndose la facilidad de interacción con el  $\text{NO}_x$  ambiental.
- Es difícil determinar la proporción exacta de nanopartículas que debe añadirse a la pasta de cemento ya debido a la diversidad de la composición química de las nanopartículas.
- Una vez adicionadas las nanopartículas a las pastas o morteros de cemento, se encuentra cierta dificultad de detección de las nanopartículas mediante el empleo de las técnicas tradicionales para el análisis de materiales en base cemento.
  - Se encuentra que la técnica de Ultravioleta-visible de gran utilidad en la detección de este tipo de nano-partículas.

- Con respecto al comportamiento de lixiviación de la pasta de cemento con nanopartículas, cabe destacar que, a las diferentes muestras expuestas a un líquido lixiviante de acuerdo con la norma NEN 7345, se ha practicado ensayos de espectrometría de IR y DRX a los sólidos. Estos ensayos no han sido capaces de detectar la presencia de las nanopartículas adicionadas ni en la muestra patrón ni en las probetas fabricadas con nanoadiciones.

## 9. Referencias y Bibliografía

---

<sup>1</sup> Javier García et al (Actas 2006-2007). Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante

<sup>2</sup> Fuente, Unión de empresas siderúrgicas (UNESID) y Asociación de Fabricantes de Cemento

<sup>3</sup> : E. Téllez Girón , A .N. Martín Acosta, A. Pérez Hernández<sup>1</sup>, U. Verdecia Rodríguez : " Reología, comportamiento físico-mecánicos y de durabilidad de hormigones con nanosílice." Revista Alconpat), Volumen 2, Número 2, Mayo-Agosto 2012, Páginas 86 - 93

<sup>4</sup> Gaitero, J. J.; Campillo, I.; Guerrero, A.: "Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles", Cem. Concr. Res. (2008). doi:10.1016/j.cemconres.2008.03.021

<sup>5</sup> Shih, J. Y.; Chang, T. P.; Hsiao, T. C.: "Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite", Materials Science and Engineering A, vol. 424 (2006), pp. 266-274. doi:10.1016/j.msea.2006.03.010

<sup>6</sup> Jo B. W.; Kim C. H.; Tae, G.; Park, J. B.: "Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles", Construction and Building Materials, vol. 21 (2007), pp. 1351-1355. doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.12.020

<sup>7</sup> Li, H.; Xiao, H. G.; Yuan, J.; Ou J.: "Microstructure of cement mortar with nano-particles", Composites: Part B 35 (2004), pp. 185-189. doi:10.1016/S1359-8368(03)00052-0

<sup>8</sup> N. Abdoli Yazdi, M. R. Arefi, E. Mollaahmadi 2, B. Abdollahi Nejand: **To study the effect of adding Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the morphology properties and microstructure of cement mortar."** Life Science Journal, 2011; 8(4):550-554] (ISSN: 1097-8135). Pages 550-554.

<sup>9</sup> Pimpinelli, N., T. De Marco, and D. Locatelli, Nanotechnology in Cementitious Field. CTG Italcementi Group.

<sup>10</sup> Paz, Y., Application of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for Air Treatment: Patents' Overview. Applied Catalysis B: Environmental, 2008: p. 1-33.

<sup>11</sup> Fujishima, A., X. Zhang, and D. Tryk, Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. 32: p. 2664-2672.

<sup>12</sup> Ohno, T., et al., Morphology of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. Journal of Catalysis, 2001. 203: p. 82-86.

<sup>13</sup> Ballari, M.M., et al., NOx photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. 95: p. 245-254.

<sup>14</sup> Serpone y Emeline, 2002

<sup>15</sup> S.Iijima, *Nature* 354 (6348) 1991

<sup>16</sup> Allaoui, A., Hoa, S.V., Pugh, M.D., The electronic transport properties and microstructure of carbon nanofiber/epoxy composites. *Composites Science and Technology* 68(2), 410-416 (2008).

<sup>17</sup> Merino, C., Soto, P., Vilaplana-Ortego, E., Gómez De Salazar, J.M., Pico, F., Rojo, J.M., Carbon nanofibres and activated carbon nanofibres as electrodes in supercapacitors. *Carbon* 43, 551-557 (2005).

<sup>18</sup> LAKE, M.L., "Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Different Applications?". *NATO Science Series*, Vol. 372, pg. 331, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (2001).

## **Índice de Figuras**

Fig. 1 Metodología de estudio de materiales de construcción

Fig. 2. Principales componentes del clínker.

Fig. 3. a) Microestructura mortero con edad de 28 días sin adiciones, b) Mortero de 28 días con 5% de nanoalúmina.

Fig. 4. Microestructura de un mortero sin nanoadiciones con una edad de 7 días, curado en agua.

Fig. 5. Microestructura de un mortero con nanoalúmina con una edad de 7 días curado en agua.

Fig. 6. Microestructura de las muestras de mortero, a) Muestra sin adiciones, b) Muestra con 1% de nanoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) Muestra con un 3% de nanoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) Muestra con un 5% de nanoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Abdoli Yazdi et al, 2011.

Fig. 7. Resistencia a compresión y a flexión en pasta de cemento con diferentes concentraciones de nanotubos de C.

Fig. 8. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> DEGUSSA P25

Fig. 9. Imagen SEM partículas TiO<sub>2</sub>.

Fig. 10. Nanofibras de Carbono.GANG.

Fig. 11. Aplicaciones técnicas de las nanofibras de Carbono GANF. Fuente: Grupo Antolín.

Fig. 12. Imagen SEM de nanofibras de carbono GANG. Imagen: Grupo Antolín.

Fig. 13. Pasta de cemento con 0, 0,5 y 1% de superplastificante.

Fig. 14. Dispositivo Ultrasonidos. Fiber Scientific FB 15050.

Fig. 15. Molde utilizado en la fabricación de probetas pasta de cemento.

---

Fig. 16. Total probetas fabricadas.

Fig. 17. Probetas cilíndricas de Pasta de cemento con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  o C.

Fig. 18. Corte longitudinal probetas con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (izquierda) y nanofibras de C (derecha).

Fig. 19. Dispositivo de vacío para preparación de muestra para posterior IR/DRX.

Fig. 20. Dispositivo de vacío para preparación de muestra para posterior IR/DRX.

Fig. 21. Equipo de Espectrometría por Infrarrojos (CrNE-UPC).

Fig. 22. Prensa para formación de muestras pastilla.

Fig. 23. Troquel donde se presiona la muestra pastilla

Fig. 24. Muestra en pastilla apta para realizar espectrometría por Infrarrojos.

Fig. 25. Vista general Difractómetro de Rayos X. (CrNE-UPC).

Fig. 26. Difractómetro de Rayos X.

Fig. 27. Espectrómetro UV.visible\_NIR Shimadzu.

Fig. 28. Esquema funcionamiento análisis UV\_VIS.

Fig. 29. Espectro UV\_VIS.

Fig. 30. Espectro IR de una pasta de cemento común.

Fig. 31. Espectro IR de la pasta de cemento con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Fig. 32. Resultados de las bandas de frecuencia de la pasta de cemento con nano $\text{TiO}_2$  facilitadas por OMNIC.

Fig. 33. Espectro IR nanopartículas  $\text{TiO}_2$  DEGUSSA P25.

Fig. 34. Espectro IR de la pasta de cemento con nanopartículas de C.

Fig. 35. Resultados de las bandas de frecuencia de la pasta de cemento con nanoC facilitadas por OMNIC.

Fig. 36. Espectro IR nanopartículas de Carbono GANG.

Fig. 37. Espectro DRX de una muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  DEGUSSA P25.

Fig. 38. DRX pasta de cemento con adiciones de  $\text{TiO}_2$ .

Fig. 39. DRX nanofibras de Carbono GANG.

Fig. 40. DRX pasta de cemento con adiciones de nanofibras carbono.

Fig. 41. Espectro UV\_VIS del lixiviado de pasta de cemento con nano $\text{TiO}_2$ .

Fig. 42. Espectro UV\_VIS del lixiviado de pasta de cemento con nanocarbono.